



Etude des propriétés physiques des phases de $\text{Ge}(1-x)\text{Mn}(x)$ ferromagnétiques pour l'électronique de spin

Thibaut Devillers

► To cite this version:

Thibaut Devillers. Etude des propriétés physiques des phases de $\text{Ge}(1-x)\text{Mn}(x)$ ferromagnétiques pour l'électronique de spin. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT: . tel-00367396v2

HAL Id: tel-00367396

<https://theses.hal.science/tel-00367396v2>

Submitted on 28 Jul 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER - GRENOBLE
Spécialité physique

par

Thibaut Devillers

**Etude des propriétés physiques des
phases de $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ ferromagnétiques
pour l'électronique de spin**

soutenue publiquement le 28 novembre 2008 devant le jury composé de

Joël Cibert	<i>Président</i>
Alberta Bonanni	<i>Rapporteur</i>
Victor Etgens	<i>Rapporteur</i>
Tomasz Dietl	<i>Examineur</i>
Matthieu Jamet	<i>Examineur</i>
André Barski	<i>Directeur</i>

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Service de Physique des Matériaux et des Microstructures (SP2M), au sein de l'Institut Nanosciences et Cryogénie (INAC) du CEA Grenoble. Je tiens à remercier Noël Magnea qui m'a accueilli au SP2M à mon arrivée, ainsi que Jean-Michel Gérard qui lui a succédé. Merci également à Emmanuel Hadji et Yves Samson qui m'ont permis de travailler dans les laboratoires SiNaPS et NM.

Je suis très reconnaissant à Alberta Bonnani de l'université Johannes Kepler de Linz et à Victor Etgens de l'Institut des Nanosciences de Paris d'avoir accepté d'être les rapporteurs du présent manuscrit. Je remercie également Tomasz Dietl de l'Académie des Sciences de Pologne d'avoir bien voulu assister à ma soutenance en qualité d'examinateur.

Je tiens à exprimer de très vifs remerciements à Matthieu Jamet et André Barski qui ont su encadrer ma thèse en étant très présents tout en me laissant une grande liberté dans mon travail. Les côtoyer a été des plus enrichissant, tant sur le plan humain que sur le plan scientifique. Les qualités d'épitaixeur d'André, ainsi que sa connaissances des techniques de l'ultravide ont été pour moi extrêmement formatrices, et indispensables à la réalisation de tous les échantillons qui parsèment ce manuscrit. Sa ténacité quand il s'agissait de résoudre des problèmes a sans doute été pour beaucoup dans le bon déroulement de ma thèse. Je garderai aussi de très bons souvenirs des moments un peu moins scientifiques comme cette semaine passée à Varsovie. Je dois à Matthieu presque tout ce que je sais du magnétisme des nano-objets. Je tiens à le remercier ici très vivement pour les nombreux éclairages qu'il a su m'apporter, toujours avec une infinie patience et une grande disponibilité. De plus, les incessantes nouvelles idées de manip qu'il m'a proposées m'ont permis d'aborder des sujets extrêmement variés et enrichissants.

J'adresse également un grand merci à Joël Cibert de l'institut Néel. Outre le fait qu'il ait accepté de présider le jury de ma soutenance, il a aussi su apporter un regard critique très constructif sur l'ensemble de mon travail et particulièrement mon manuscrit.

La microscopie électronique en transmission a été une part très importante de mon travail de thèse. Je suis extrêmement reconnaissant à Pascale Bayle-Guillemaud de m'avoir initié à cette science de la microscopie électronique. Je la remercie de m'avoir fait profité de son expérience tout en me laissant une très grande liberté dans l'utilisation des équipements.

Pour les longues nuits passée à l'ESRF, à aligner un échantillon à 3h du matin, avec une motivation jamais démentie, je remercie Vincent Favre-Nicolin. Si l'espace

réciproque m'évoque aujourd'hui quelque chose, c'est grâce à Vincent, et Edith Bellet-Amalric que je remercie également.

Un très grand Merci à Mauro Rovezzi et Francesco d'Acapito de la ligne BM08 de l'ESRF pour les très nombreuses mesures d'EXAFS que l'on a pu réaliser ensemble sur mes échantillons. Mauro, pour les nombreux week-end qu'on a pu passer à regarder ce seuil du manganèse, pour le temps infini que tu a mis à fitter tout ça, merci encore.

Mais une thèse, c'est parfois aussi des expériences difficiles, des manips qui tombent en panne, certaines dont on se demanderait même si elles sont déjà tombé en marche ... Heureusement l'enthousiasme débordant de Salia Chérifi, ainsi que sa persévérance ont rendu les expériences d'XMCD à Bessy beaucoup plus sympathiques et tellement moins déprimantes ; merci pour cela, et finalement bravo puisqu'il a suffi que je m'absente pour que les premiers spectres convaincants sortent.

Il a fallu beaucoup de temps et de persévérance à Vincent Baltz et Ing-Song Yu pour réaliser la lithographie et les mesures de magnéto-transport sur les couches de GeMn. Les résultats de ces travaux ne figurent pas dans mon manuscrit, mais je les remercie d'avoir accordé autant d'attention et de motivation à ce travail.

Le SSL de l'ESRF m'a garanti un accès privilégié à leurs AFM. J'en remercie ses responsables Fabio Comin, Joël Chevrier et Florence Marchi, ainsi que Simon LeDenmat pour sa collaboration quant il s'agissait de caractériser des surfaces en urgence.

Les calibrations de concentrations sont un élément essentiel dans la croissance des films de GeMn. Je tiens à remercier Denis Jalabert et Irina Snigireva pour les mesures de RBS et de fluorescence qu'ils ont bien voulu réaliser

J'adresse également mes sincères remerciements à Vinh Letahn du CRMCN à Marseille pour m'avoir accueilli quelques jours pour faire la croissance de GeMn dans le STM. L'inaltérable motivation et l'accueil chaleureux de Vinh ont fait de ces quelques jours entre calanques et ultravide un moment extrêmement sympathique.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude à Carmelo Castagna et Cécile Blanc, grâce à qui certaines procédures administratives qui tiennent pour moi du parcours du combattant deviennent miraculeusement et incroyablement simples.

Le personnel technique mérite également tout mes remerciements, car de nombreuses manips ne tourneraient pas sans eux. Particulièrement, je souhaite remercier Marion Noblet, Olivier Ulrich et Olivier Geaymond à l'ESRF, Violaine Salvador au LEMMA, Eric Delamadeleine et Pierre Noé à SiNaPS, et Jean-Francois Jacquot pour l'extrême attention qu'il porte aux SQUID, ainsi que ses talents d'électronicien.

Enfin, je voudrais remercier tous les thésards que j'ai pu côtoyer au cours de ma thèse dans tous les laboratoires avec lesquels j'ai collaboré. En particulier, je garderai un très bon souvenir de notre Dacia-trip en Roumanie avec Damien, Louis et Andrei. La petite équipe de thésards et post-docs microscopistes (Aurélien, Martien, Armand Guillaume et Hanako) a su créer autour de la salle de préparation d'échantillons une ambiance sympathique qui a rendu agréables les (très) nombreuses heures de préparation. Merci également à tous les thésards de SiNaPS que je n'ai réellement connus qu'après mon tardif emménagement à MINATEC, et qui ont rendu mes longues soirées de rédaction un peu moins longues (et peut être un peu moins efficace aussi ;)

Je souhaite évidemment tout particulièrement remercier tous les thésards qui ont gravité tant autour du projet GeMn que de la machine d'épitaxie. Merci à valier Poydenot de m'avoir communiqué le goût de la microscopie électronique. Les heures tardives passées à l'ESRF avec Romain Dujardin, les multiples démontages de manipulateur, mais aussi les plages, les méduses et les soirées de l'EMRS à Nice resteront d'excellents souvenirs. Et la relève, finalement, avec Clément Porret que je ne remercierai jamais assez pour les nombreuses quoique hâtives corrections de mon manuscrit, corrections sans lesquelles il serait resté incompréhensible même pour les spécialistes. Merci aussi à Samuel Tardif pour son enthousiasme et sa motivation communicatives. Quant à Abi, nous ne nous serons qu'à peine croisés, mais je lui souhaite beaucoup de courage dans sa thèse qui commence.

Merci également à tous ceux qui en dehors du travail ont su me soutenir dans l'achèvement de ce travail. Merci à Maël, Bebert et Velan de m'avoir hébergé pendant à mes difficiles débuts grenoblois. Un grand merci à tous ceux qui m'ont accueilli à bras ouverts et auprès de qui j'ai passé une grande partie de ces trois dernières années (Yo, Isa, Fab, Adeline, Vince, Elise, Magic, Anne, Erwan, Chloé, P.Y. ...). Mention spéciale à Gus dont la vision très *textile* de la microscopie électronique haute résolution a guidé nombre de mes interprétations (Ge[110] et LeVI_5 [501], même combat). Les inépuisables conseils de Michel le jardinier sur la croissance du géranium ont été pour moi une source intarissable d'inspiration, merci pour lui.

Enfin, je ne saurai terminer ces remerciements sans avoir une pensée pour toute ma famille et particulièrement mes parents qui m'ont toujours soutenu dans mes choix sans jamais me pousser. Leurs encouragements et leur soutien m'ont permis d'arriver là où je suis.

Table des matières

Remerciements	iii
Introduction	1
1 De l'électronique de spin au semiconducteur magnétique GeMn	3
1.1 L'électronique de spin ou comment allier magnétisme et électronique . . .	4
1.2 L'injection de spin	5
1.2.1 L'injection de spin par pompage optique	6
1.2.2 Les difficultés de l'injection électrique de spin	6
Injection à travers un contact ohmique	6
Injection à travers une barrière tunnel	7
Injection à partir d'un semiconducteur magnétique	8
1.3 Les semiconducteurs magnétiques : des matériaux pour la spintronique .	9
1.3.1 Classification des semiconducteurs magnétiques	9
1.3.2 Semiconducteurs magnétiques dilués : au delà de l'injection de spin	11
1.4 Les semiconducteurs magnétiques à base de semiconducteurs de la famille IV	12
1.4.1 Le $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$	13
Le Mn dilué dans le Ge : prédictions théoriques et premiers résultats	13
Les limites du modèle DMS	14
Diagramme de phase du système binaire GeMn	15
Synthèse hors équilibre d'alliages définis de GeMn	15
Le GeMn : entre dilution et précipitation	16
1.4.2 Autres semiconducteurs magnétiques basés sur les semiconduc- teurs IV	19
Semiconducteurs magnétiques à base de germanium	19
Semiconducteurs magnétiques à base de silicium et d'alliages SiGe	20
1.5 Conclusion	21
2 Techniques expérimentales	23
2.1 L'épitaxie par jets moléculaires, une technique adaptée à l'élaboration des nanostructures	23
2.1.1 Principe de la croissance par épitaxie par jets moléculaires	24
Mécanismes réactionnels de surface	24

	Différents modes de croissance	25
	Les avantages de la technique MBE	26
2.1.2	Le bâti d'épithaxie par jets moléculaires	27
2.1.3	Les sources	27
	Calibration des sources	29
2.1.4	Le porte-échantillon	30
2.1.5	Caractérisation structurale <i>in-situ</i> : le RHEED	31
2.2	La microscopie électronique en transmission	33
2.2.1	Optique électronique : quelques bases	33
2.2.2	Le microscope : description de l'instrument	34
	Les sources d'électrons	34
	Les lentilles	34
	Le détecteur	35
2.2.3	Diffraction électronique	35
2.2.4	Microscopie électronique conventionnelle	36
2.2.5	La microscopie haute résolution	36
2.2.6	La spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons : EELS	37
	Le spectromètre	37
	La spectroscopie	38
	L'imagerie filtrée : EFTEM	39
2.2.7	La préparation d'échantillons	39
	Préparation de vues transverses	40
	Préparation de vues planes	40
2.3	Caractérisation par utilisation des rayons X	41
2.3.1	La diffraction/diffusion des rayons X	41
	La diffraction spéculaire ou $\theta - 2\theta$	41
	Physique de l'incidence rasante	42
	Diffraction en incidence rasante (GIXD)	44
	Diffusion aux petits angles en incidence rasante (GISAXS)	45
2.3.2	Spectroscopie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)	46
	Principe de la spectroscopie EXAFS	46
	Conditions expérimentales	47
	Analyse EXAFS	48
2.4	Caractérisation des propriétés magnétiques	49
2.4.1	La magnétométrie SQUID	49
	Quantification du flux dans une boucle supraconductrice	49
	Jonction Josephson	50
	Fonctionnement d'un SQUID DC	50
	Mise en œuvre	51
	Mesure de l'aimantation d'une couche mince par SQUID	51

3	Etude des propriétés structurales des phases de GeMn épitaxiées	53
3.1	Préparation des échantillons	53
3.2	Croissance d'une couche monocristalline de Ge_3Mn_5 sur Ge(111)	55
3.3	Croissance <i>basse température</i> ($T_g < 130^\circ\text{C}$) sur Ge(001)	57
3.3.1	Structure cristalline des couches de GeMn élaborées à basse température	58
3.3.2	Structuration chimique des couches de GeMn élaborées à basse température	59
	Nanocolonnes en imagerie filtrée	60
3.3.3	Influence de la concentration en manganèse sur la croissance des nanocolonnes	62
3.3.4	Structure des nanocolonnes et ordre cristallin	63
	Etude des nanocolonnes en spectroscopie EXAFS	64
3.4	Effet de la température du substrat sur la croissance des nanocolonnes	66
3.4.1	Influence de la concentration de Mn sur la croissance haute température ($T_g = 150^\circ\text{C}$) de nanocolonnes	68
3.4.2	Évolution de la structure cristalline des colonnes avec la température de croissance	72
3.4.3	Croissance haute température ($T_g > 150^\circ\text{C}$) : de la ségrégation à la précipitation	78
3.5	Mécanismes de formation des nanocolonnes riches en Mn	79
3.5.1	Premiers stades de croissance : ségrégation <i>vs</i> incorporation	79
3.5.2	Décomposition de surface, ou précipitation en volume ?	81
	Préparation du substrat facetté	81
	Croissance de GeMn sur un substrat structuré	82
3.5.3	Théorie de la décomposition spinodale	83
	Énergie libre d'un système binaire	84
	L'équation de Cahn et Hilliard	85
	Décomposition spinodale cohérente : le rôle de la contrainte	85
3.5.4	Traitement analytique des premiers stades de croissance	86
3.6	Stabilité de la phase colonnaire	88
3.7	Conclusion	92
4	Propriétés magnétiques des couches de $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$	95
4.1	Etude préliminaire : le Ge_3Mn_5	95
4.1.1	Le Ge_3Mn_5 en couche mince monocristalline	96
	Anisotropie d'une couche mince de Ge_3Mn_5	97
4.1.2	Le Ge_3Mn_5 sous forme de précipités métalliques	99
	Le superparamagnétisme	101
4.2	Propriétés magnétiques des nanocolonnes de GeMn élaborées à basse température ($< 120^\circ\text{C}$)	105
4.2.1	Identification des phases magnétiques	105
	Evolution avec la concentration	106
4.2.2	Superparamagnétisme des nanocolonnes	108

4.2.3	Anisotropie magnétique des nanocolonnes	111
4.3	Influence de la température de croissance sur les propriétés magnétiques des nanocolonnes	112
4.3.1	Température de croissance intermédiaire ($120^{\circ}\text{C} < T_g < 145^{\circ}\text{C}$) . . .	113
	Contribution des colonnes	113
	Contribution des précipités de Ge_3Mn_5	114
4.3.2	Haute température de croissance ($T_g > 145^{\circ}\text{C}$)	115
4.3.3	Ferromagnétisme à haute température	117
4.4	Conclusion	120
5	Hétérostructures à base de GeMn : premier pas vers l'intégration dans des dispositifs	123
5.1	Systèmes à anisotropie d'échange	124
5.1.1	Description théorique de l'anisotropie d'échange	124
	Matériaux antiferromagnétiques	124
	Couplage entre un matériau ferromagnétique et un antiferroma- gnétique	124
5.1.2	Le décalage d'échange dans les semiconducteurs magnétiques . . .	127
5.1.3	Création d'un couplage d'échange par oxydation de la surface d'un film de GeMn	127
	Effet sur un film de GeMn d'un traitement de surface à l'eau déionisée	127
	Utilisation des mesures de décalage d'échange pour mesurer l'effi- cacité d'un capping	129
5.1.4	Couplage d'échange entre une couche de MnO et les nanocolonnes de GeMn	131
5.2	Hétérostructures GeMn/GaAs : un premier pas vers l'injection de spin . .	133
5.2.1	Utilisation de substrats de GaAs oxydés	133
5.2.2	Utilisation de substrats de GaAs cappés As	135
5.3	Hétérostructures à base d'empilements GeMn/Ge	137
5.3.1	Auto-organisation des nanostructures semiconductrices	137
5.3.2	Auto-organisation des nanocolonnes de GeMn	139
5.3.3	Dispositifs magnétiques à base de nanocolonnes auto-organisées de GeMn	141
5.4	Conclusion	143
	Conclusion et perspectives	145

Introduction

Depuis les débuts de la microélectronique, la fonction de traitement des données est dissociée de la fonction de stockage de l'information. Cette distinction s'est imposée naturellement pour des raisons technologiques. En effet, la fonction de calcul et de traitement des données est assurée par des composants utilisant des transistors à base de matériaux semiconducteurs. Dans ces composants, l'information est véhiculée par des courants de charges dans des canaux de conduction. La seconde fonction, le stockage des informations, est en revanche réalisée sur des médias magnétiques, où l'information est codée dans l'aimantation des matériaux magnétiques, c'est-à-dire dans le spin des électrons de la couche d des atomes magnétiques qui les constituent. Si dans les unités de calcul, les propriétés de spin des porteurs ne sont pas utilisées, de la même façon, dans les matériaux magnétiques utilisés pour le stockage des données, les propriétés de conduction des électrons ne sont pas mises à profit.

Depuis une vingtaine d'années, on assiste à un rapprochement de ces deux technologies et de leur physique respective au sein d'une nouvelle discipline : l'électronique de spin ou spintronique. En effet, cette discipline se fixe pour but la réalisation de dispositifs dans lesquels sont utilisées à la fois les propriétés de charge et de spin des porteurs. L'impact de cette nouvelle branche de l'électronique est déjà considérable, dans la mesure où toutes les têtes de lecture des disques durs actuels sont constituées de vannes de spin, l'un des premiers dispositifs appliqués issu de la spintronique. De plus, l'attribution en 2007 du prix Nobel de physique à Albert Fert et Peter Grünberg pour la découverte de l'effet GMR, effet sur lequel sont basées les vannes de spin, montre également l'intérêt croissant porté par la communauté scientifique à l'électronique de spin.

Aujourd'hui, l'électronique de spin est à la recherche de nouveaux matériaux permettant de répondre à un certain nombre de défis technologiques qui conditionnent la réalisation de nouveaux dispositifs. Parmi ces matériaux, les matériaux semiconducteurs magnétiques font désormais l'objet de nombreuses études. En effet, le dopage d'un semiconducteur avec un élément magnétique est susceptible de lui conférer les propriétés d'un matériau ferromagnétique, tout en conservant le caractère semiconducteur. Cela permet de manipuler l'état de spin des porteurs ainsi que la densité de porteurs, par l'intermédiaire de champs magnétiques et électriques.

Ce travail de thèse s'inscrit dans ce cadre et porte sur la synthèse de matériaux semiconducteurs ferromagnétiques pour l'électronique de spin. Au cours de celui-ci, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation de couches minces de $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$.

Ce manuscrit traitera donc de différents aspects concernant le matériau $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$, et plus particulièrement de son élaboration et de ses propriétés physiques. Il s'articule autour de cinq chapitres.

Le premier chapitre présente les enjeux de l'électronique de spin, et particulièrement les problèmes liés à l'injection de courants polarisés en spin dans des semiconducteurs. Il y est discuté de l'intérêt des matériaux semiconducteurs magnétiques comme solution aux problèmes de l'injection de spin. Le matériau GeMn est ensuite présenté d'un point de vue théorique d'abord, puis expérimental à travers un état de l'art relativement exhaustif. De façon plus générale sont également présentés les autres semiconducteurs magnétiques basés sur des matériaux semiconducteurs de la famille IV.

Dans le second chapitre sont décrites les techniques expérimentales les plus importantes ayant permis la réalisation de ce travail de thèse. L'élaboration des échantillons a été réalisée par la technique d'épitaxie par jets moléculaires dont on décrit dans ce chapitre le fonctionnement. Les techniques de caractérisation structurale utilisées sont également présentées. On s'est principalement concentré sur la microscopie électronique en transmission, technique indispensable dans le cadre de ces systèmes structurés à l'échelle nanométrique. Les techniques de diffraction (GIXD), diffusion (GISAXS), absorption (EXAFS) de rayons X utilisant le rayonnement synchrotron sont également décrites dans ce chapitre. Pour la caractérisation des propriétés magnétiques, on présente le fonctionnement du magnétomètre à SQUID qui a permis l'intégralité des mesures magnétiques présentées dans ce manuscrit.

Dans le troisième chapitre, on s'intéresse à l'élaboration et la caractérisation structurale des couches de GeMn épitaxiées. On étudie en particulier la structure cristalline des couches, et leur homogénéité du point de vue chimique. On cherche à comprendre les mécanismes de ségrégation du Mn conduisant à la formation d'inhomogénéités. On étudie également l'évolution des différents types d'inhomogénéités et de précipités en fonction des paramètres d'élaboration.

Le quatrième chapitre nous permet de décrire les propriétés magnétiques des différentes phases observées dans le GeMn. On s'intéresse notamment à l'influence des paramètres de croissance sur la présence de ces différentes phases, et sur leurs propriétés. L'anisotropie magnétique ainsi que le caractère superparamagnétique des phases nanométriques est également discuté.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude d'hétérostructures basées sur le matériau décrit dans les troisième et quatrième chapitres. Il peut être vu comme un premier pas vers la réalisation de dispositifs pour l'électronique de spin. Trois systèmes sont discutés : un système à couplage d'échange entre le GeMn ferromagnétique et un matériau antiferromagnétique, un système basé sur l'hétéroépitaxie du GeMn sur le GaAs, et un système de nanostructures de GeMn auto-organisées.

Chapitre 1

De l'électronique de spin au semiconducteur magnétique GeMn

Depuis une vingtaine d'années, on assiste à un formidable essor d'une nouvelle branche de l'électronique : l'électronique de spin ou *spintronique*. Contrairement à l'électronique traditionnelle basée exclusivement sur le contrôle de la charge des porteurs (électrons, trous) dans les semiconducteurs, l'électronique de spin se propose d'utiliser non seulement leur charge, mais aussi leur spin. En effet, la maîtrise de ce nouveau degré de liberté ouvre entre autres une voie vers des fonctions de calculs à des vitesses accrues, des consommations électriques plus faibles, tout en permettant également la fonction de stockage de l'information dans l'orientation des spins, et donc l'aimantation des matériaux ferromagnétiques.

La réalisation industrielle de certains dispositifs utilisant des propriétés telles que les magnétorésistances géante et tunnel a déjà montré que la spintronique pouvait répondre à un certain nombre de problématiques liées aux technologies de l'information et de la communication. Cependant de nombreux obstacles restent encore à franchir pour parvenir à la réalisation de certains dispositifs spintroniques tels que les transistors à spin. La maîtrise des matériaux utilisés pour la réalisation de tels dispositifs reste un problème central pour le développement futur de l'électronique de spin. En particulier, on verra que la synthèse d'un bon injecteur de spin est un défi majeur de cette nouvelle électronique. Dans ce chapitre, on essaiera de décrire les principaux enjeux de l'électronique de spin. On s'attachera à expliciter les nouveaux effets mis en œuvre et certains des dispositifs en découlant. Parmi les problématiques soulevées par la fabrication de ces nouveaux dispositifs, on s'attardera sur celle de l'injection de spin, pour montrer dans quelle mesure les matériaux semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) peuvent y répondre.

1.1 L'électronique de spin ou comment allier magnétisme et électronique

La découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988 par les équipes d'Albert Fert [9] et de Peter Grünberg [15] a sans doute marqué le début de ce qu'on appelle aujourd'hui l'électronique de spin. Il est important de revenir sur cette découverte qui a été la première utilisation de la polarisation en spin des électrons dans le cadre de l'électronique, c'est à dire du transport de charge. La magnétorésistance géante est un phénomène induit par le transport d'électrons à travers un empilement de couches métalliques, ferromagnétiques et non magnétiques. On observe une variation de la résistance de l'empilement selon que les couches ferromagnétiques sont alignées ferromagnétiquement ou antiferromagnétiquement (cf. fig. 1.1). Ainsi, la présence d'un champ magnétique extérieur, en perturbant la configuration magnétique de l'une des couches change la résistance de l'empilement de façon notable. C'est ce phénomène qui est à la base des vannes de spin qui constituent les têtes de lecture des disques durs actuels [51].

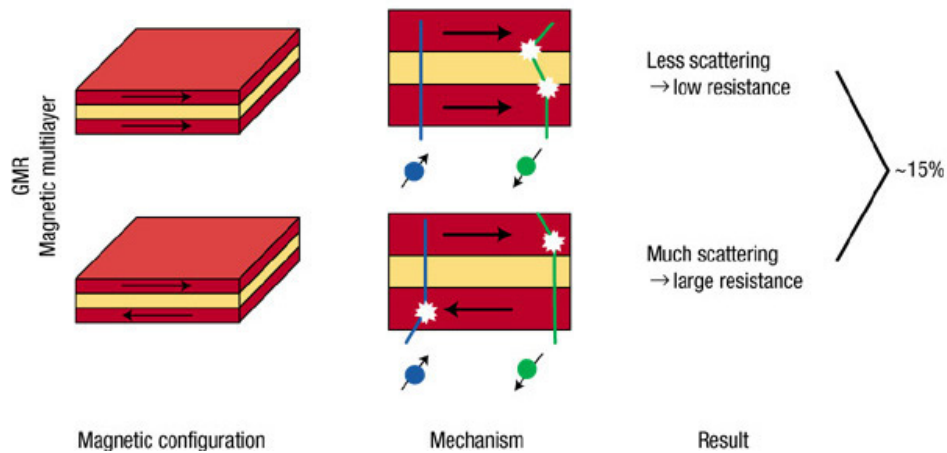


FIG. 1.1 : *Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (d'après Moodera [119])*

Dans le cas de la magnétorésistance tunnel (TMR), la couche métallique non magnétique séparant les deux couches magnétiques est remplacée par une couche isolante. C'est cette fois un courant tunnel dont l'intensité est modifiée par la configuration magnétique de l'empilement. On parle alors de résistance tunnel pour la résistance de l'empilement. Cette technologie est à la base des fameuses MRAM, mémoires vives non volatiles dont chaque point mémoire est assuré par une jonction tunnel magnétique (MTJ).

L'intégration combinée des matériaux magnétiques et semiconducteurs dans l'élaboration des futurs composants spintroniques est l'une des voies privilégiées pour parvenir à réaliser sur les mêmes puces les fonctions de stockage et de calcul. La combinaison de ces deux technologies jusqu'à présent bien distinctes peut présenter certains avantages. En particulier, les matériaux magnétiques permettent de polariser en spin les

porteurs de charge, alors que les semiconducteurs permettent de véhiculer l'information contenue par le spin des porteurs sur des distances compatibles avec les applications de la microélectronique, le temps de vie de spin dans les semiconducteurs étant beaucoup plus important que dans les métaux ($T_2=3\mu s$ à 4 K dans des puits quantiques de silicium[179])

Le désormais classique transistor de Datta et Das [49] est probablement le cas d'école des potentiels dispositifs spintroniques. Ce transistor est basé sur un transistor classique HEMT (high electron mobility transistor) dont le canal de conduction est constitué d'un gaz bidimensionnel d'électrons (2DEG).

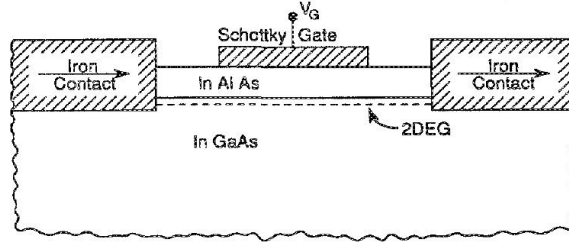


FIG. 1.2 : Schéma du transistor à spin SPINFET de Datta et Das [49]

Dans le transistor à spin (SPINFET) de Datta et Das, les électrodes de source et drain sont constituées de matériaux ferromagnétiques. Ainsi, la source joue le rôle de polariseur en spin, et le drain celui d'analyseur. L'effet du couplage de Rashba-Bychkov rend ce dispositif particulièrement intéressant. En effet, grâce au couplage spin-orbite, les électrons circulant dans le canal de conduction vont voir leur spin précesser sous l'effet du champ électrique induit par la tension de grille. Le courant mesuré dans le drain dépendant de la polarisation en spin des électrons en sortie du canal, on va observer une oscillation du courant en fonction de la tension de grille. On a évoqué ici le SPINFET à des fins illustratives. Mais il existe (au moins virtuellement) un grand nombre de dispositifs spintroniques, des transistors, aux diodes, en passant par les dispositifs pour la logique reprogrammable et le calcul quantique (on pourra se référer aux articles de revue de Zutic [200] et Fabian [61] sur ces sujets).

Le transistor à spin, quoique fort intéressant sur le plan théorique, pose de nombreux problèmes en terme de réalisation. L'un des obstacles, et non des moindres, est le problème de l'injection de spin dans le canal de conduction ; en effet, il est aujourd'hui extrêmement difficile d'injecter efficacement des courants polarisés en spin dans un semiconducteur à partir d'un métal ferromagnétique. Or, les problèmes liés à l'injection de spin sont cruciaux pour la fabrication de dispositifs pour la spintronique basée sur les semiconducteurs.

1.2 L'injection de spin

Rapidement après les débuts de l'électronique de spin, la problématique de la création de courants polarisés en spin dans un semiconducteur s'est imposée comme un point clé

pour les développements futurs de la discipline. Pour générer un déséquilibre entre les populations de porteurs de spin up et down dans un semiconducteur, on peut distinguer deux approches : l'injection par pompage optique et l'injection électrique. Une troisième approche consiste à générer directement dans le semiconducteur un pur courant diffusif de spin par effet Hall de spin [99]. Cet effet ne sera pas détaillé ici.

1.2.1 L'injection de spin par pompage optique

Cette méthode pour polariser les porteurs dans un semiconducteur est bien antérieure aux développements récents de la spintronique. Elle consiste à illuminer un matériau semiconducteur avec de la lumière polarisée circulairement. La polarisation en spin des électrons photo-excités dans la bande de conduction du semiconducteur est alors fonction de la polarisation de la lumière incidente. On crée également des trous polarisés en spin, mais le temps de vie du spin des trous est beaucoup plus faible que celui des électrons.

Cette méthode de pompage optique est particulièrement adaptée aux matériaux semiconducteurs à bande directe comme le GaAs [101]. Cependant, dans les matériaux à gap indirect, G. Lampel [110] a pu montrer en 1968 qu'il était possible de générer par pompage optique une polarisation massive des électrons dans la bande de conduction du silicium, ce qui se traduisait dans son cas par la polarisation des noyaux via l'interaction hyperfine. Bien que cette méthode soit toujours utilisée pour étudier les phénomènes d'interaction entre les spins des porteurs et le réseau du semiconducteur, (notamment la relaxation de spin [101]) elle ne semble pas très appropriée pour générer des courants polarisés en spin dans des dispositifs "industriels". C'est pour résoudre ce problème d'intégration que l'injection électrique a été développée.

1.2.2 Les difficultés de l'injection électrique de spin

La deuxième approche permettant la polarisation en spin des porteurs dans un semiconducteur est une approche d'injection électrique de spins. Dans ce cas, il s'agit par exemple de transférer des électrons d'une électrode ferromagnétique où il existe un déséquilibre entre les deux populations de spin au niveau de Fermi, vers un matériau semiconducteur non magnétique où à l'équilibre la polarisation moyenne est nulle.

Injection à travers un contact ohmique

L'approche la plus intuitive pour créer un courant de charges polarisées dans un semiconducteur consisterait à mettre en contact une électrode métallique, ferromagnétique, constituée de métaux de transition (Fe, Co, Ni par exemple) avec le matériau semiconducteur. Si la polarisation des porteurs était conservée au passage de l'interface, on pourrait ainsi faire circuler dans le semiconducteur un courant majoritairement polarisé en spin. L'expérience et plus récemment la théorie ont montré qu'il était impossible de réaliser une injection performante par le biais d'un contact ohmique. Deux obstacles majeurs empêchent ce dispositif simple de fonctionner.

Les phénomènes d'interdiffusion et de réactivité chimique à l'interface entre le métal ferromagnétique et le semiconducteur sont d'abord apparus comme les raisons principales aux faibles rendements d'injection. L'étude notamment du dépôt du Fe sur GaAs [148, 65] a pu montrer qu'il était inévitable de former des alliages souvent non magnétiques à l'interface ce qui diminue considérablement l'efficacité de l'injection.

Mais des travaux ultérieurs ont montré qu'il existait un obstacle plus fondamental à l'injection par un contact ohmique [159, 63]. En effet, la différence de conductivité importante entre le métal et le semiconducteur ne permet que des polarisations extrêmement faibles dans le semiconducteur, sauf si le semiconducteur est demi-métallique, c'est à dire 100% polarisé en spin au niveau de Fermi. On peut montrer que dans un mode de transport diffusif, le rapport entre la polarisation dans le métal et le semiconducteur dépend directement du rapport de leur résistance¹ ce qui dans le cas de l'interface cobalt sur arséniure de gallium donne des pertes d'au moins 6 ordres de grandeur [63]. La seule réponse à cette limitation d'ordre physique consiste à jouer sur les différences de résistance des matériaux utilisés. Pour cela, on distingue deux approches : l'insertion d'une barrière tunnel ou Schottky suffisamment fine pour un transport tunnel à l'interface métal/semiconducteur, où l'utilisation d'une électrode ferromagnétique de résistivité assez élevée, typiquement semi-conductrice. Ces deux approches sont actuellement les axes principaux de recherche dans le cadre de l'injection de spin.

Injection à travers une barrière tunnel

La possibilité d'injecter des courants polarisés en spin par effet tunnel a été mise en évidence par Alvarado *et al* [4] sur une expérience de microscopie à effet tunnel (STM). Dans cette expérience, Alvarado *et al* observent l'émission de lumière polarisée circulairement par un cristal de GaAs excité par des électrons injectés par effet tunnel via une pointe de STM en nickel, ferromagnétique. Une expérience similaire a été réalisée par LaBella *et al* [109] montrant l'injection par effet tunnel, et la détérioration de celle-ci au voisinage de défauts de surface.

Depuis, Rashba *et al* [150] en 2000 et Jaffrès *et al* [89] en 2002 ont montré que si l'injection par un contact ohmique entre métal ferromagnétique et semiconducteur était inopérante, l'ajout d'une résistance d'interface devrait permettre de réaliser une injection efficace de porteurs polarisés en spin dans un semiconducteur. Il est alors possible d'interpréter les bons rendements d'injection de spins dans les expériences d'Alvarado et Labella, le vide entre la pointe STM et la surface du semiconducteur faisant office de résistance d'interface.

On peut pour cela réaliser une jonction tunnel en déposant une couche de diélectrique entre le métal et le semiconducteur. Différentes solutions ont été envisagées, en utilisant des barrières amorphes comme l'alumine ou cristallines épitaxiées comme MgO.

Motsnyi *et al* [122] en 2003 ont mis en évidence une injection de spin dans l'AlGaAs

¹Par résistance, on entend la grandeur définie par Fert[63] $r = \rho l_{sf}$ (en Ωm^2) avec ρ la résistivité et l_{sf} la longueur de cohérence en spin des porteurs. La polarisation en spin dans le semiconducteur s'écrit alors $P_{SC} = \frac{\beta}{1 + \frac{r_{SC}}{r_F}}$ avec β la polarisation dans le métal ferromagnétique

allant jusqu'à 16% à température ambiante avec une électrode de FeCo sur une barrière d' Al_2O_3 . Jonker *et al* [94] en 2007, ont montré qu'il était possible d'injecter des courants polarisés en spin dans le silicium à travers une barrière d'alumine jusqu'à 125 K avec des polarisations dans le silicium de 30% à 5 K. Ce résultat bien que discutable (aucune mesure du temps de vie de spin et du temps de vie radiatif n'a été réalisée, et seule la polarisation circulaire de la lumière de 3% est observée) est intéressant dans la mesure où le silicium reste aujourd'hui le matériau incontournable de l'électronique traditionnelle et qu'il semblerait profitable de pouvoir intégrer la nouvelle technologie spintronique à la technologie microélectronique silicium. Récemment, Appelbaum *et al* [6] ont montré une injection d'électrons polarisés dans le silicium à travers ce qu'ils appellent un "transistor à spin d'électrons chauds". La détection est en revanche réalisée de façon électrique, par une structure similaire à celle utilisée pour injecter. Une polarisation des porteurs de 35% dans le silicium a ainsi pu être mise en évidence à 85 K [85]

Pour ce qui est des barrières épitaxiées d'oxyde de magnésium, les résultats de Jiang *et al* [92] sont particulièrement prometteurs. En effet, une injection de spins de 32% dans le GaAs à 290 K a été démontrée, ce qui ouvre la voie à des applications à température ambiante.

Il est également possible de réaliser une barrière par l'établissement d'une jonction Schottky à l'interface métal/semiconducteur. Cette technique présente le gros avantage d'éviter une étape de dépôt, mais elle nécessite un bon contrôle de la qualité de l'interface et du dopage du semiconducteur au voisinage de la jonction.

Dès 2001, Zhu [199] a démontré une injection de l'ordre de 2% à l'ambiante à partir d'une jonction Fe/GaAs. Sur le système Schottky Fe/AlGaAs Hanbicki *et al* [82] en 2003 ont mis en évidence une efficacité de 32% à 4 K, alors qu'en 2005, Adelman *et al* [1] ont annoncé sur le même système une polarisation en spin des porteurs de 6% dans le semiconducteur à température ambiante.

Il est à noter que dans tous les systèmes mentionnés ci dessus (à l'exception des travaux d'Appelbaum), la mesure de polarisation est une mesure indirecte. Il s'agit en général de la mesure de la polarisation optique circulaire issue de la recombinaison radiative de paires électron-trou dans une structure de type puits quantique ou spin-LED [93]. Par conséquent, le calcul de la polarisation réelle des porteurs injectés nécessite un certain nombre d'hypothèses notamment sur les mécanismes de relaxation de spin dans le semiconducteur, le temps de vie radiatif des paires électron-trou, et sur la structure électronique fine du puits quantique.

Injection à partir d'un semiconducteur magnétique

Le point crucial pour l'injection d'un courant polarisé en spin étant l'adaptation de la résistivité à l'interface, l'utilisation d'un matériau ferromagnétique de grande résistivité paraît toute indiquée. C'est le point de départ des nombreux travaux sur les oxydes et semiconducteurs magnétiques. Ces matériaux présentent le gros intérêt de pouvoir être pour un certain nombre épitaxiés sur un semiconducteur ce qui en rend l'intégration plus aisée. L'injection de spin à partir de semiconducteurs magnétiques a déjà été démontrée

à plusieurs reprises, notamment par Fiederling [64] à partir de BeMnZnSe vers une LED AlGaAs/GaAs, et Ohno [131] de GaMnAs vers GaAs. D'autre part, la plupart des semiconducteurs magnétiques sont prédits demi-métalliques ; de ce fait, même si un dopage important les rendait métalliques, une injection serait encore possible sans l'insertion d'une barrière.

1.3 Les semiconducteurs magnétiques : des matériaux pour la spintronique

La spintronique se trouve à l'intersection de l'électronique conventionnelle et du magnétisme en cela qu'elle consiste à manipuler conjointement des charges et le spin des porteurs de charge. Par conséquent, des matériaux semiconducteurs magnétiques apparaissent comme les matériaux de choix de cette nouvelle discipline. En effet, les propriétés électroniques dans un matériau semiconducteur peuvent être modifiées par le dopage, mais aussi par l'application d'un champ électrique ou d'une impulsion lumineuse. D'autre part, les matériaux magnétiques vont voir leurs propriétés magnétiques (liées au spin des électrons) modifiées par l'application d'un champ magnétique. Un matériau qui serait ferromagnétique et semiconducteur, devrait donc permettre la manipulation indépendante ou conjointe des spins et des courants de charges (suivant que les porteurs sont responsables ou non du couplage magnétique), ce qui constitue l'objectif même de l'électronique de spin. Pour réaliser des semiconducteurs magnétiques, l'idée de base est d'introduire des éléments magnétiques dans une matrice semiconductrice.

1.3.1 Classification des semiconducteurs magnétiques

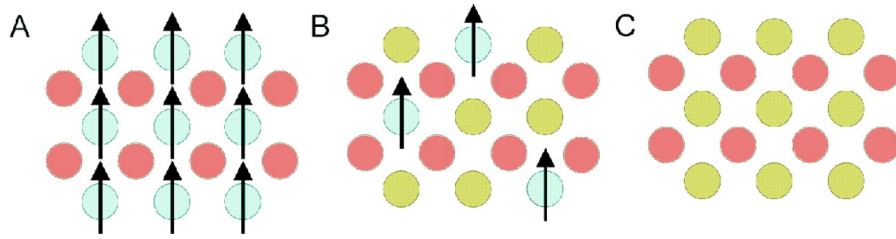


FIG. 1.3 : *Classification des semiconducteurs magnétiques. (A) Semiconducteur magnétique concentré (CMS) : les éléments magnétiques forment un sous réseau du semiconducteur. (B) semiconducteur magnétique dilué (DMS) : les atomes magnétiques sont aléatoirement positionnés dans le réseau du semiconducteur hôte. (C) Semiconducteur non magnétique. Dans cet exemple, le semiconducteur considéré est un semiconducteur binaire. (d'après Ohno [129])*

On peut distinguer deux grandes familles de semiconducteurs magnétiques :

- La première est constituée de matériaux semiconducteurs dans lesquels on introduit en grande quantité des éléments magnétiques (métaux de transitions ou terres rares) de sorte que les atomes magnétiques s'ordonnent sur un réseau périodique formant avec les atomes de la matrice un réseau cristallin défini (fig. 1.3(A)) et donc une phase parfaitement définie. Ces matériaux sont parfois appelés CMS pour Concentrated Magnetic Semiconductors. Les principaux représentants de cette famille sont des chalcogénures de chrome (CdCr_2Se_4 , CuCr_2S_4) ou d'euporium (EuS , EuSe) et certains manganites. Bien que certains de ces matériaux présentent des comportements ferromagnétiques et des températures de mise en ordre parfois supérieures à la température ambiante, la difficulté à les intégrer dans les filières existantes de la microélectronique (Si , GaAs) rend leur intérêt limité. C'est pour cette raison que l'approche consistant à utiliser des semiconducteurs magnétiques dilués (DMS : Diluted Magnetic Semiconductors) semble plus prometteuse.
- L'approche DMS est sensiblement différente de la précédente. Ici, on va encore introduire des ions magnétiques (principalement métaux de transition) dans une matrice semiconductrice, mais dans des quantités suffisamment faibles pour ne pas modifier la structure cristalline de la matrice (fig. 1.3(B)). Pour cela, on va travailler avec des concentrations de quelques dixièmes à quelques pourcents en général.

Dans un premier temps, les travaux sur les DMS se sont focalisés sur le dopage par des ions magnétiques des semiconducteurs II-VI [71]. En effet, dans ces matériaux, les atomes magnétiques (métaux de transition) présentent la même valence que les cations de la matrice (Cd ou Zn en général) ce qui permet de les incorporer facilement en substitution de ces cations, sans modification des propriétés électriques. Ainsi, des calculs ont annoncé des solubilités de 86% et 77% du Mn dans les composés $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ et $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ respectivement [86]. La phase métastable MnTe sous forme zinc-blende a même pu être épitaxiée sur CdTe [56]. De plus, l'intérêt des métaux de transitions dans les II-VI réside aussi dans le fait qu'ils introduisent des spins, sans introduire de charges libres dans le matériau. Le dopage des II-VI au Mn , par exemple, introduit aléatoirement des spins localisés $S = 5/2$ dans la matrice sans modifier la densité des porteurs. Pourtant, parmi les semiconducteurs II-VI, le $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ est le seul matériau dans lequel a été démontré un ferromagnétisme à température ambiante (300 ± 10 K) [157] et ces résultats sont aujourd'hui discutés dans la mesure où ils ne sont pas la conséquence de la dilution du Cr , mais plutôt de sa précipitation [107]. Ainsi, les très faibles températures de Curie annoncées jusqu'à aujourd'hui dans les II-VI réellement dilués n'en font pas de très bons candidats pour des applications futures.

Dans la synthèse de semiconducteurs III-V magnétiques, la faible solubilité des éléments magnétiques a tendance à entraîner la formation de précipités métalliques. En particulier, dans GaMnAs , un problème récurrent est la formation de précipités de MnAs , alliage stable, ferromagnétique dont la température de Curie est proche de l'ambiante [16, 184]. Pour éviter ces problèmes de recristallisation, il est nécessaire de faire appel à des méthodes de croissance hors équilibre. La solution technique généralement adoptée

est l'utilisation de l'épitaxie par jets moléculaires (MBE : Molecular Beam Epitaxy) à basse température. Ainsi, des couches de GaMnAs, mais aussi InMnAs, GaMnN, AlCrN ont pu être synthétisées avec des dopages conséquents en ions magnétiques (plusieurs pourcents), et des comportements ferromagnétiques. Dans la plupart des III-V, les températures de Curie obtenues sans dépasser la température ambiante sont bien supérieures aux températures de mise en ordre mesurées dans les II-VI. Cela tient notamment au fait que la structure de bande dans les arséniures est plus favorable que dans les tellurures à dopage et concentration d'ions magnétiques équivalents.

Les semiconducteurs IV (Si, Ge) ont été les derniers à investir le champ d'étude des semiconducteurs magnétiques dilués. Pourtant la potentielle compatibilité avec la technologie silicium en fait des candidats privilégiés. Leur sous-représentation dans le monde des DMS tient probablement aux difficultés à y étudier la polarisation en spin des porteurs par des moyens optiques à cause des gaps indirects du silicium et du germanium. De plus, l'utilisation des semiconducteurs IV a généralement pour conséquence la formation de composés métalliques (siliciures, germaniures). Pourtant on montrera plus loin que les matériaux semiconducteurs magnétiques de la famille IV sont extrêmement prometteurs pour les développements futurs de l'électronique de spin.

Aujourd'hui, il apparaît que la classification CMS/DMS ne peut décrire tous les semiconducteurs magnétiques. En effet, on observe dans de nombreux cas, même en régime dilué, des phénomènes de ségrégation des ions magnétiques conduisant à la formation de précipités cohérents ou non avec la matrice semi-conductrice. Cette séparation de phase peut conduire à l'apparition de ferromagnétisme, mais on ne peut plus strictement parler de DMS, ni de CMS.

1.3.2 Semiconducteurs magnétiques dilués : au delà de l'injection de spin

Quand nous avons introduit le concept de DMS nous avons essentiellement discuté de leur intérêt en tant qu'injecteur de spin. Il est important de remarquer que leur application s'étend bien au delà de l'injection de spin. La dualité matériau magnétique/matériau semiconducteur peut rendre possible le contrôle des propriétés électriques avec un champ magnétique (effets magnetorésistifs entre autres) mais il est également possible de contrôler les propriétés magnétiques sous l'effet d'un champ électrique, ou de la lumière. En effet, on cherche dans les DMS un ferromagnétisme qui soit induit par les porteurs et en particulier les trous². Or la nature semiconductrice du matériau confère à sa densité de porteurs une grande sensibilité à un champ électrique extérieur ou à un flux de photons incidents. Les propriétés magnétiques y sont donc également extrêmement sensibles.

En 2000, Ohno *et al* [130] ont prouvé qu'il était possible dans un DMS où le ferromagnétisme est induit par les trous de contrôler les propriétés magnétiques, et en particulier la température de Curie. Ils ont pu montrer que dans une structure de type

²L'intérêt du dopage p réside dans le fait que le couplage p-d des impuretés magnétiques avec les trous est beaucoup plus important que le couplage s-d avec les électrons; les températures d'ordre seront donc plus importantes dans le cas du dopage p

transistor à effet de champ (FET) dont le canal de conduction est constitué du DMS (InMn)As, l'application d'une tension de grille de ± 125 V permet de faire varier la température de Curie d'environ 1 K et de faire ainsi passer l'échantillon d'un état paramagnétique à ferromagnétique. Des effets similaires ont été réitérés en améliorant la technologie (notamment au niveau du diélectrique) de façon à diminuer les tensions de grille [36]. Park *et al* [139] ont montré sur le système $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ que l'application d'une tension de grille, en modifiant la densité de porteurs dans la couche de GeMn modifiait également l'intensité du phénomène d'effet Hall extraordinaire, caractéristique d'un transport polarisé en spin dans cette couche.

Les travaux de Boukari *et al* [21] en 2002 ont confirmé dans les II-VI qu'il était possible par une tension de grille de modifier la température de Curie, ainsi que l'aimantation à saturation d'une couche de $\text{Cd}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{Te}$, mais également, que l'illumination de l'échantillon par un laser dont l'énergie est supérieure au gap pouvait élever ou diminuer la température de mise en ordre selon la nature de la diode utilisée (*p-i-p* ou *p-i-n*).

Chiba *et al* [37] en 2004 et Elsen *et al* en 2006 [60] ont réussi à retourner l'aimantation d'une couche de GaMnAs grâce au passage d'un courant électrique dans une structure de type tricouche GaMnAs/GaAs/GaMnAs. Ce phénomène appelé effet *spin torque* avait déjà été prédit par Slonczewski [163] et mis en évidence dans des multicouches métalliques [3] type GMR. L'intérêt des DMS sur les métaux est la diminution considérable du courant nécessaire au retournement de la couche. Les courants critiques observés par Chiba et Elsen sont de l'ordre de 10^5 A.cm⁻² contre 10^7 A.cm⁻² pour les multicouches métalliques. Cette diminution du courant critique rend envisageable l'intégration de DMS dans les dispositifs de stockage de données par exemple.

Le concept de DMS dépasse donc largement les applications d'injection de spin, dans la mesure où les propriétés magnétiques et électriques sont intrinsèquement liées de par la nature du ferromagnétisme induit par les porteurs.

1.4 Les semiconducteurs magnétiques à base de semiconducteurs de la famille IV

De façon assez surprenante, les semiconducteurs magnétiques basés sur les éléments IV ont été dans un premier temps complètement négligés au profit des II-VI et III-V. En effet, ces derniers, matériaux semiconducteurs à gap direct, rendent possible la manipulation et la détection optique du spin des porteurs de charge. Cependant, bien que le silicium et le germanium ne soient pas a priori les matériaux les mieux adaptés pour l'optique, ils restent incontestablement et particulièrement le silicium, les matériaux principaux de la microélectronique actuelle. L'intégration de la spintronique dans les technologies existantes rend donc les DMS de la famille IV absolument incontournables. De plus, certaines de leurs propriétés physiques les rendent particulièrement attractifs :

- Ces semiconducteurs n'étant pas binaires, on évite les problèmes liés aux défauts de type antisite qui dans le cas du GaMnAs neutralisent le dopage induit par les atomes de Mn.

- D’autre part, le temps de relaxation dans ces matériaux est relativement long : il a été prédit [201] que le faible couplage spin-orbite et la présence de symétrie d’inversion dans le silicium et le germanium augmentent considérablement le temps et la distance de relaxation de spin. Huang *et al* [84] en 2007 ont démontré un transport cohérent en spin sur plus de $350\mu\text{m}$ ce qui est tout à fait compatible avec la conception de dispositifs utilisant le transport polarisé en spin dans le silicium. Des mesures faites sur des fils de Ge [142] ont montré malgré des mécanismes de relaxation de spins à l’interface rugueuse du fil (mécanisme d’Elliot-Yafet) des longueurs de relaxation de spin de 180 nm à 100 K.

1.4.1 Le $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$

Le Mn dilué dans le Ge : prédictions théoriques et premiers résultats

Dans un semiconducteur magnétique dilué idéal, on estime que les atomes magnétiques se trouvent en substitution sur le réseau du semiconducteur hôte. C’est cette hypothèse qui est à la base de la plupart des modèles théoriques décrivant les DMS.

Avec cette hypothèse, le modèle de Zener traité grâce à l’approximation du champ moyen par Dietl *et al* en 2000 [54, 53] a permis de calculer une température de Curie de 140 K et 80 K respectivement pour le silicium et le germanium présentant des concentration de 2.5% atomique de Mn^{2+} et un dopage de $3.5 \times 10^{20} \text{ trous.cm}^{-3}$. Il est important de noter que dans le germanium, le Mn joue le rôle de double accepteur [187], ce qui veut dire que chaque atome de Mn introduit deux trous dans le germanium. Depuis, assez peu de travaux théoriques ont été menés par cette méthode de calcul sur les DMS à base de germanium.

L’approche plus couramment utilisée aujourd’hui dans le cas du germanium est basée sur des méthodes dites *ab initio*. Ces méthodes permettent de prédire les configurations énergétiquement favorables d’un ensemble d’atomes de Ge ou Si, et d’impuretés magnétiques. Un calcul précis de la structure cristalline modifiée peut permettre de remonter aux propriétés électroniques du matériau massif, à sa structure de bande, ainsi qu’aux propriétés magnétiques. Cette technique à l’avantage de se baser sur des structures réalistes énergétiquement parlant, ce qui n’était pas le cas du modèle de Zener qui supposait à priori une configuration “*diluée, tout substitutionnel*”. Les premiers travaux *ab initio* sur le système GeMn ont été mené par Zhao *et al* [197] en 2003. Leur étude des configurations de deux atomes de Mn dans une cellule contenant 62 atomes de Ge et des structures électroniques et magnétiques en résultant, a permis de mettre en évidence un comportement oscillatoire de la constante d’échange, ce qui est caractéristique des interactions RKKY. Ils ont ainsi pu montrer par une approche *ab initio* que le système GeMn strictement dilué répondait à la théorie RKKY.

L’intérêt du Mn par rapport aux autres éléments magnétiques dans le germanium a été démontré grâce à des calculs *ab initio* par A. Continenza *et al* [43]. En effet, de tous les métaux de transition et terres rares le Mn est le seul à permettre à la fois un ordre ferromagnétique et un moment magnétique par atome de manganèse relativement important (de l’ordre de $3 \mu_B/\text{Mn}$) (fig. 1.4).

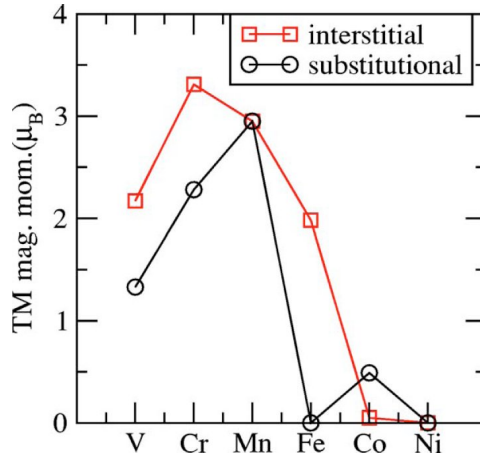


FIG. 1.4 : *Moment magnétique des différents métaux de transition dilués dans le germanium (d'après Continenza [43])*

L'intérêt du germanium par rapport au silicium a également été démontré de façon théorique. L'étude de la structure de bande induite par le dopage au Mn dans le germanium et le silicium par Stroppa *et al* [167] ainsi que dans les alliages $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ par Picozzi *et al* [143] montre qu'un environnement riche en germanium autour des atomes de Mn peut conduire à un comportement de demi-métal (100% polarisé au niveau de Fermi), ce qui n'est pas le cas avec un environnement riche en silicium. Ainsi, les résultats de ces travaux théoriques donnent à penser que le matériau $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ pourrait être un excellent candidat pour les applications spintroniques.

Les premiers résultats expérimentaux sur du GeMn supposé dilué ont été présentés par Park *et al* [139] en 2002. Il y est montré que dans des films de $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ épitaxiés par MBE à basse température, on peut observer un comportement ferromagnétique avec des températures critiques fonction linéaire de la concentration en Mn, et comprises entre 25 K et 116 K. Ces températures de Curie observées sont plus importantes que celles prévues par le modèle de Zener [54, 53]. De plus le fait que les effets ferromagnétiques soient induits par les porteurs est mis en évidence par la présence d'Effet Hall Extraordinaire (EHE) et la possibilité de moduler cet EHE par l'application d'une tension de grille. Cependant les mesures d'aimantation à saturation tendent à prouver qu'une partie des atomes de manganèse est magnétiquement inactive, ce qui se traduit par un moment magnétique moyen de $1.4 - 1.9 \mu_B/\text{Mn}$. En outre, les auteurs relèvent sans l'expliquer des inhomogénéités chimiques dans l'échantillon avec la présence de petits précipités. On voit bien que l'on dépasse largement les hypothèses du modèle de Zener, et que de façon plus large, l'application du concept même de DMS devient discutable.

Les limites du modèle DMS

Par une expérience de croissance cristalline par tirage de cristal, la solubilité du manganèse dans le germanium a été estimée à 10^{15} cm^{-3} [187], c'est à dire de l'ordre de $10^{-6}\%$. Il est donc clair que pour parvenir à des concentrations permettant un cou-

plage ferromagnétique entre les impuretés magnétiques, il est nécessaire de réaliser une solution solide hors équilibre. Différentes méthodes permettant cette croissance hors équilibre seront étudiées plus loin. Cependant, même dans des conditions de croissance hors équilibre, nous verrons qu'il semble de plus en plus improbable de parvenir à une dilution totale du Mn en substitution dans le germanium.

En effet, de nombreux travaux aussi bien théoriques qu'expérimentaux mettent en évidence la difficulté à incorporer le Mn de façon diluée dans le Ge.

- Les travaux théoriques (*ab initio*) de Continenza *et al* [44] ont pu montrer que si le Mn isolé était énergétiquement plus stable sous forme substitutionnelle qu'interstitielle, il est encore beaucoup plus stable sous la forme d'assemblages de substitutionnels et d'interstitiels. C'est probablement l'une des raisons pour lesquelles il est si difficile de diluer efficacement le manganèse dans le germanium.
- Expérimentalement, de nombreux travaux récents traitent de la formation de phases riches en manganèse dans le système germanium manganèse. Cette ségrégation du manganèse peut se faire selon deux processus qui seront détaillés ultérieurement : la précipitation dans une phase cristalline définie du diagramme binaire de phase du système germanium-manganèse, ou la décomposition spinodale en une matrice appauvrie en Mn et des précipités enrichis en Mn sans pour autant former une phase définie sur le plan cristallographique.

Diagramme de phase du système binaire GeMn

Pour comprendre la formation de précipités dans le matériau $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$, il est indispensable d'étudier le diagramme de phase qui nous renseigne sur les alliages définis existant à l'équilibre thermodynamique pour une température et une concentration données. Il définit de façon exhaustive les phases stables, thermodynamiquement parlant d'un système binaire. Ainsi, il est clair à la lecture du diagramme de phase Ge-Mn en figure 1.5 qu'il n'est possible de réaliser la dilution du manganèse dans le germanium qu'hors équilibre. En effet, il n'existe pas de phase stable contenant moins de 50% de manganèse atomique.

De plus, on voit qu'il n'existe qu'un nombre limité de phases définies de GeMn. Depuis les années 1980, on considère généralement 7 phases stables : ϵ - $\text{GeMn}_{3.4}$ [133], ϵ_1 - $\text{GeMn}_{3.4}$, ζ - Ge_2Mn_5 [127], κ - Ge_3Mn_7 , η - Ge_3Mn_5 [132], GeMn_2 [59], et $\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$ [128] historiquement identifiée comme Ge_2Mn_3 . Bien que certaines de ces phases soient ferromagnétiques, leur intérêt est relativement limité dans le cadre des DMS, dans la mesure où toutes sont métalliques.

Synthèse hors équilibre d'alliages définis de GeMn

Les alliages thermodynamiquement stables ne convenant pas ou peu aux exigences de l'électronique de spin, il est nécessaire d'utiliser des techniques de synthèse alternatives permettant de sortir du diagramme de phase. Grâce à des techniques de croissance à partir d'un mélange liquide de Ge et de Mn sous très haute pression ($\sim 4 - 6$ GPa), l'équipe de Takizawa a pu réaliser depuis une vingtaine d'années un certain nombre

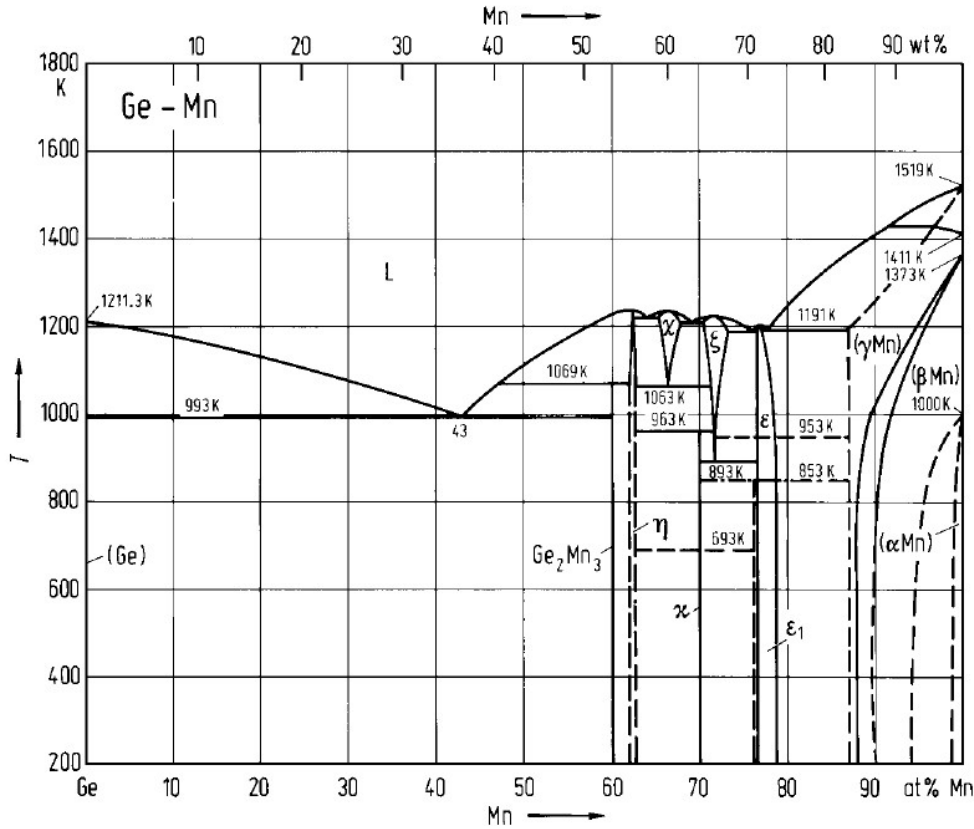


FIG. 1.5 : Diagramme de phase du système binaire GeMn d'après [117]

de phases cristallines définies qui n'appartiennent pas au diagramme de phase. Ces alliages hors équilibre sont dits métastables. Ils ont par exemple pu synthétiser du GeMn stœchiométrique [171], du Ge_4Mn [172], du Ge_5Mn_3 [170] ainsi que du GeMn_3 [173]. L'avantage de cette technique est qu'elle permet de réaliser des alliages riches germanium (Ge_4Mn , GeMn et Ge_5Mn_3), ce qui semble très intéressant dans le cadre d'applications pour la spintronique (en se rapprochant du caractère semiconducteur du matériau). Cependant, la difficulté d'élaboration de ces matériaux ne permet pas pour le moment d'imaginer leur intégration dans la filière microélectronique.

Le GeMn : entre dilution et précipitation ...

Pour parvenir à introduire du Mn dans le germanium en évitant la formation des phases métalliques, les seules thermodynamiquement stables, il est indispensable d'utiliser des techniques d'élaboration hors équilibre. Nous nous intéresserons ici aux résultats obtenus par les techniques d'implantation et d'épitaxie par jets moléculaires sur des couches minces et des nanofils de GeMn.

Ottaviano *et al* ont réalisé l'implantation du Mn dans le germanium [136]. Le cristal étant relativement désordonné après implantation, un recuit est nécessaire pour améliorer la qualité cristalline des échantillons. Avec ou sans recuit, ils observent par mi-

croscopie électronique en transmission la ségrégation du Mn dans des précipités. Ces précipités semblent amorphes après implantation alors qu'ils cristallisent en Ge_3Mn_5 après recuit. Il semble d'après des mesures d'absorption de rayons X que la surface de la couche soit exempte de précipités et contienne du Mn dilué substitutionnel [135]. Des mesures d'effet Kerr montrent un comportement ferromagnétique avec des température de mises en ordre de 270 K et 255 K. De plus, la forme complexe des cycles d'hystérésis est interprétée comme la conséquence de la présence de plusieurs phases magnétiques dont des précipités de Ge_3Mn_5 .

Après que Park *et al* [139] ont rapporté les premiers résultats sur l'épitaxie par jets moléculaires de couches de GeMn, de nombreux groupes se sont intéressés à ce nouveau matériau. Nous allons essayer de donner un aperçu des résultats marquants réalisés depuis les travaux de Park *et al* sur la thématique GeMn par MBE.

- D'Orazio *et al* ont montré dans leurs couches épitaxiées la présence de ferromagnétisme jusqu'à 250 K [55]. Pinto, Morresi, *et al* [144, 121] ont interprété les propriétés magnétiques et de transport dans ces films comme la percolation de polarons magnétiques. Des caractérisations structurales ultérieures [120] ont permis de montrer que ces films contiennent majoritairement des précipités de Ge_3Mn_5 , la matrice de germanium environnante contenant environ 1.5% de Mn.
- Padova *et al* [137, 138] a également démontré par TEM et spectroscopie de photo-électrons la coexistence d'atomes de Mn substitutionnels paramagnétiques avec des précipités de Ge_3Mn_5 ferromagnétiques jusqu'à 300 K. Des résultats similaires ont été annoncés par Bihler [14].
- La croissances de précipités de phases définies autres que Ge_3Mn_5 a été rapportée par plusieurs équipes. Park *et al* [140] ont montré dans des films épitaxiés entre 250°C et 300°C la formation de précipités de $\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$. Cette phase a la particularité de présenter une transition antiferromagnétique/ferromagnétique à 150 K [191] et une température de Curie de 285 K. La même phase a également été observée (via ses propriétés magnétiques) dans des échantillons élaborés par d'autres méthodes de croissance cristalline par Cho *et al* [39] et Biegger *et al* [13] sans que des méthodes de caractérisation structurales aient pu confirmer la précipitation en $\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$. Plus récemment, Wang *et al* [183] ont montré par microscopie électronique en transmission la présence de $\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$ ainsi que Ge_2Mn_5 dans les films épitaxiés. De plus, ils ont montré que dans certaines conditions de croissance, on pouvait s'affranchir de ces phases secondaires définies, bien qu'on observe encore un phénomène de ségrégation du Mn résultant en la formation d'inhomogénéités chimiques dans l'échantillon.
- Depuis 2005, un certain nombre de groupes ont montré qu'il était possible dans certaines conditions de s'affranchir de la recristallisation des couches de GeMn en Ge_3Mn_5 , $\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$, Ge_2Mn_5 ... Cependant, dans la plupart des cas, des techniques de microscopie électronique, ou des mesures magnétiques de type ZFC-FC ont permis de mettre en évidence la présence de nanostructures magnétiques dans les couches, résultant de la ségrégation du Mn. Sugahara *et al* [168] en 2005 ont montré la formation de précipités apparemment amorphes, de forme allongée, et responsable de

propriétés ferromagnétiques jusqu'à 100 K environ. Ahlers, Bougeard *et al* [2, 20] ont mis en évidence, outre la présence de précipités de Ge_3Mn_5 bien connus, des précipités de structure cubique, cohérents sur la matrice de germanium et enrichis en Mn. Ces précipités présentent un comportement superparamagnétique, et des températures de Curie de l'ordre de 200 K. Sans s'appuyer sur des caractérisations structurales, Jaeger *et al* [88] montrent à partir des propriétés magnétiques que les couches de GeMn contiennent deux populations de clusters, l'une constituée de précipités de Ge_3Mn_5 , l'autre de précipités riches en Mn, mais de nature inconnue, manifestant un comportement de verre de spin. En 2006, notre équipe à Grenoble [91], a mis en évidence la ségrégation du Mn dans des nanocolonnes riches en Mn, entourées d'une matrice de germanium. Ces nanocolonnes sont ferromagnétique au-delà de la température ambiante. De plus il a été démontré par des mesures d'effet Hall extraordinaire, un transport polarisé en spin dans les couches de nanocolonnes. Pour finir, Li *et al* [115] en 2007 ont également mis en évidence la formation de précipités allongés, ou colonnes, riches en Mn, cohérents avec la matrice de germanium, responsables d'un ferromagnétisme à basse température. Ils discutent également l'incorporation des dopants Mn dans la matrice et leur rôle sur le transport.

- L'un des résultats les plus récents et les plus remarquables sur les couches de GeMn réalisées par épitaxie par jets moléculaires est sans doute celui de Zeng *et al* [194]. Contrairement à la plupart des travaux précédents, ils ne réalisent pas le codépôt du Ge et du Mn, mais plutôt un dépôt à basse température (150 K) d'une demi-monocouche de Mn. Lors du dépôt ultérieur de germanium, la majorité du Mn flotte à la surface (effet surfactant) alors qu'une partie s'incorpore progressivement, donnant au matériau un caractère dilué. Par cette méthode, Zeng *et al* atteignent des températures de Curie supérieures à 400 K, et un transport polarisé en spin dans la couche avec un caractère apparemment structuralement dilué.

L'utilisation de la technique de pulvérisation d'une cible de $\text{Ge}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$ pour réaliser des couches de Ge_3Mn amorphes [102] induit la présence de ferromagnétisme jusqu'à 350 K. D'après Kim *et al* une partie du signal magnétique est liée à la présence de germes de $\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$ et Ge_3Mn_5 qui ne sont pas détectés en diffraction. La contribution magnétique observée au delà de 300 K est attribuée à la phase amorphe de Ge_3Mn .

Pour finir, deux groupes ont présenté récemment des résultats très originaux sur la croissance de nanofils de Ge dopés Mn.

- Kazakova *et al* [100] ont réalisé la croissance de ces nanofils de GeMn par croissance fluide supercritique à travers une membrane d'alumine nanoporeuse. Les fils obtenus présentent des diamètres de l'ordre de 35 nm, sont cristallins et sans aucune traces des phases secondaires habituelles ($\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$ et Ge_3Mn_5). De plus, les mesures EXAFS montrent que les atomes de Mn ne ségrègent pas puisqu'ils ont en premiers voisins des atomes de germanium ou d'oxygène. Les propriétés magnétiques de ces nanofils sont particulièrement intéressantes puisque du ferromagnétisme est observé jusqu'à la température ambiante. L'optimum en terme de champ coercitif se trouve à des concentrations de Mn de 3%

- Cho *et al* [40] ont eux utilisés la technique VLS (Vapor Liquid Solid) pour faire pousser des fils de GeMn catalysés par des gouttelettes d’or. Ces fils ont des longueurs de l’ordre de $20\mu\text{m}$ et des diamètres de l’ordre de 60 nm. Des mesures EDX montrent que le Mn est uniformément distribué dans les nanofils, et la diffraction de rayons X ne permet pas de mettre en évidence d’autres phases cristallines que le germanium. Des expériences de XAS et XMCD montrent que le manganèse est majoritairement en substitution dans le cristal de germanium. C’est à ce manganèse substitutionnel qu’est attribuée l’existence de ferromagnétisme jusqu’à la température ambiante mesurée en XMCD et SQUID. Cependant, une faible partie du signal magnétique observé à température ambiante semble intrinsèque à la structure du nanofil, puisqu’un comportement ferromagnétique est observé même sans élément magnétique. L’utilisation d’autres métaux de transition (Co, Fe) dans des nanofils de Ge est également discutée dans ces travaux mais les effets magnétiques dans ces échantillons ne sont pas aussi remarquables que dans ceux contenant du Mn.

1.4.2 Autres semiconducteurs magnétiques basés sur les semiconducteurs IV

Dans la partie précédente, nous nous sommes intéressés longuement au semiconducteur magnétique GeMn qui est l’objet de ce manuscrit. Dans cette partie, nous essaierons de donner un aperçu des résultats marquants obtenus sur les autres semiconducteurs magnétiques utilisant les semiconducteurs de la famille IV (Ge et Si).

Semiconducteurs magnétiques à base de germanium

Bien que le GeMn soit probablement le plus étudié des semiconducteurs magnétiques utilisant le germanium, un certain nombre de travaux discutent du dopage ou codopage avec d’autres métaux de transition

- Kioseoglou *et al* [103] se sont intéressés au codopage Cr-Mn dans le germanium. Ils montrent que l’augmentation de la concentration de Cr tend à abaisser la température de Curie des couches de $\text{Ge}_{0.975-y}\text{Mn}_{0.025}\text{Cr}_y$ (de 120 K en l’absence de Cr à 40 K pour $y=4\%$).
- Dans le même article, Kioseoglou a mis en évidence un comportement paramagnétique des couches de GeCr réalisées par MBE, alors que Choi *et al* [41] montrent un comportement ferromagnétique jusqu’à 126 K d’échantillons réalisés dans des conditions d’équilibre thermodynamique (ce qui est probablement lié à la présence de précipités de $\text{Ge}_9\text{Cr}_{11}$). Goswami *et al* [80] ont réalisé des micrographies TEM de couches de GeCr épitaxiées, et mettent ainsi en évidence une structure colonnaire riche en chrome, la structure à l’intérieur des colonnes étant $\text{Ge}_9\text{Cr}_{11}$. Malgré les propriétés ferromagnétiques du $\text{Ge}_9\text{Cr}_{11}$ massif ($T_C=91$ K), aucun signal ferromagnétique n’a pu être mis en évidence sur cette structure colonnaire.
- L’élaboration d’échantillons de $\text{Ge}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}$ par la méthode des poudres (mélange de poudres de Ge et Fe fondu à 1050°C puis refroidi) réalisée par Choi *et al* [42] a pour conséquence la formation d’un monocristal de $\text{Ge}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}$ dont le paramètre

de maille est légèrement plus important (0.46%) que celui du germanium. Ces échantillons présentent un comportement ferromagnétique avec une température de curie de 233 K. Un comportement magnétique similaire ($T_C=230$ K) est observé dans un système de nanoparticules de Ge_2Fe_3 noyées dans une matrice de Ge, réalisé par MBE “basse température” (150-400°C) de GeFe [81]. Plus récemment Shuto *et al* [162] ont analysé par HR-TEM des films de $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ épitaxiés à basse température (200°C). Ils ont montré une absence de précipités sous une forme cristalline. En revanche, ils ont pu observer la ségrégation du Fe dans des zones cristallisées sur le même réseau diamant que le germanium. Cependant, ils observent également des fautes d'empilement induites par la présence du fer dans le cristal. Dans ces échantillons, des températures de Curie de l'ordre de 170 K ont été mesurées.

- Des échantillons de Ge codopés au Mn et Fe, ont été élaborés par dépôt successif de fines couches de Ge, Fe et Mn, et recuits par Braak *et al* [22]. La structure de surface reste monocristalline et dans des échantillons de $\text{Ge}_{0.94}(\text{Mn}_{0.04}\text{Fe}_{0.02})$, ils observent la présence de ferromagnétisme, avec des T_C de l'ordre de 350 K. Aucun comportement ferromagnétique n'est en revanche observé sur les échantillons de $\text{Ge}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}$.
- Pour finir, le codopage du germanium au Mn et Co a été étudié par Tsui *et al* [177, 178]. Après avoir étudié les alliages formés dans de larges gammes de concentration de Mn et Co, ils montrent que les propriétés magnétiques et particulièrement la T_C sont optimales pour une composition de $\text{Ge}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.03}$ ($T_C=270$ K).

Semiconducteurs magnétiques à base de silicium et d'alliages SiGe

Quelques travaux, beaucoup moins nombreux que pour le germanium, traitent du dopage du silicium avec des métaux de transition pour en faire un semiconducteur magnétique. Comme pour le germanium, on cherche généralement à réaliser des solutions solides hors équilibre. Pour ce faire, les principales techniques utilisées sont l'implantation ionique et l'épitaxie par jets moléculaires.

- Bolduc *et al* [17] ont montré des propriétés de ferromagnétisme jusqu'à 400 K dans des films de silicium implantés par des ions Mn^+ à 350°C. Les caractérisations structurales (TEM) réalisées sur ces échantillons par Awo-Affouda *et al* [8] ont mis en évidence la présence de précipités de $\text{MnSi}_{1.7}$ dont ils affirment qu'ils ne sont pas responsables du ferromagnétisme haute T_C (la T_C de la phase $\text{MnSi}_{1.7}$ étant de 47 K dans le massif). Des mesures d'EXAFS et de XANES réalisées par Wolska *et al* [186] sur des couches de Si implantées Mn ont montré que l'environnement local n'était pas caractéristique d'un précipité métallique de Mn, ni d'un oxyde, ni d'un atome dilué en site substitutionnel ou interstitiel. L'environnement pourrait plutôt être interprété comme un précipité de type SiMn relativement désordonné. La réalisation de nanofils de Si :Mn par implantation par Wu *et al* [188] montre également dans ce système l'apparition d'une phase haute T_C .
- L'implantation de Mn a également été réalisée dans des alliages SiGe. Kwon *et al* [108] ont annoncé dans des couches de $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ implantées par du Mn, des pro-

priétés ferromagnétiques à des températures supérieures à l'ambiante. Ces couches bien que contenant des grandes densités de fautes d'empilement et de dislocations sont exemptes de phases secondaires et de précipités. Ko *et al* [105] ont quant à eux réalisé des couches de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Mn}$ par implantation qui présentent des températures de mise en ordre ferromagnétique remarquablement élevées (entre 600 K et 800 K). Ils observent la formation de précipités qui ne sont responsables que d'un signal basse T_C , l'origine du signal haute T_C restant inexpliquée. Des empilements de boîtes quantiques de Ge encapsulées dans le silicium ont aussi été implantés par du Mn [192], conduisant après recuit à 650°C à la formation d'une phase ferromagnétique dont la T_C est 160 K.

- Quelques résultats intéressants ont aussi été obtenus dans des couches de Si :Mn élaborées par épitaxie par jets moléculaires. Gajdzik *et al* [73, 75] ont montré qu'en codopant des couches de SiMn avec du carbone il était possible de transformer l'alliage Mn_5Si_3 antiferromagnétique, en $\text{Mn}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ ferromagnétique dont la température de mise en ordre peut dépasser 400 K. Zhang *et al* [195] ont également mis en évidence du ferromagnétisme au delà de 400 K pour des échantillons de $\text{Si}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}$ déposé amorphe puis recuit. Le même groupe a publié en 2005 [196] les résultats d'études structurales réalisées sur des échantillons de $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x < 3.5\%$) épitaxiés à basse température ($< 350^\circ\text{C}$). Ils mettent en évidence une structuration chimique du film en précipités cohérents de forme cylindrique traversant l'épaisseur du film. Cette structuration colonnaire s'accompagne de la formation de fautes d'empilement. La croissance d'un super-réseau Si/Mn a également donné des résultats intéressants avec un comportement ferromagnétique à température ambiante [38]. Pour finir, la réaction à haute température et sous vide d'une couche de Mn sur un substrat de SiC entraîne la formation de l'alliage Si_2Mn_5 paramagnétique [169]. Cependant, des effets ferromagnétiques à température ambiante sont aussi observés, probablement dus à l'incorporation de carbone dans la maille de Si_2Mn_5 .

1.5 Conclusion

Dans ce chapitre, on a décrit les intérêts et les enjeux de cette thématique en émergence qu'est l'électronique de spin. On a montré en quoi les matériaux semiconducteurs magnétiques constituent une brique de base indispensable à la construction de cette nouvelle discipline, et susceptibles de répondre à la problématique de l'injection de spin.

La compatibilité avec les technologies de la micro-électronique actuelle, ainsi que les propriétés physiques (temps de relaxation de spin notamment) font des semiconducteurs de la famille IV, et de GeMn en particulier de très bons candidats pour de futures applications en spintronique.

Cependant, l'expérience a montré qu'il était extrêmement difficile d'élaborer des semiconducteurs magnétiques *dilués* au sens strict du terme, particulièrement dans les semiconducteurs IV. Dans de très nombreux cas, on observe des phénomènes de ségrégation des éléments magnétiques pouvant conduire à la précipitation de phases métalliques,

potentiellement néfastes pour le transport et l'injection de spin.

Pour éviter ces phénomènes de précipitation, il est indispensable d'utiliser des techniques d'élaboration hors équilibre. A ce titre, l'épitaxie par jets moléculaires à basse température est une technique incontournable. De plus l'étude des processus de ségrégation, nécessaire pour appréhender la physique de ces systèmes semiconducteurs magnétiques non homogènes, rend indispensable l'utilisation de techniques de caractérisation structurale à l'échelle nanométrique. La mesure des propriétés magnétiques d'objets nanométriques présentant de faibles moments magnétiques est au même titre un moyen essentiel pour parvenir à la compréhension des propriétés physiques de ces matériaux. L'étude des techniques permettant l'élaboration et la caractérisation de ces systèmes complexes sera l'objet du prochain chapitre.

Chapitre 2

Techniques expérimentales

Dans ce chapitre, on s'attachera à décrire les techniques expérimentales essentielles à la réalisation de ce travail de thèse. La technique d'épitaxie par jets moléculaires ainsi que le RHEED, outil de caractérisation qui y est souvent associé seront étudiés dans un premier temps. On s'intéressera ensuite aux techniques de caractérisation structurale utilisant un faisceau d'électrons (microscopie électronique en transmission) ou un faisceau de rayons X (GIXD, GISAXS, EXAFS). Pour finir, on étudiera le principe de fonctionnement d'un magnétomètre à SQUID, qui nous a permis de réaliser toutes les mesures magnétiques présentées dans ce manuscrit.

2.1 L'épitaxie par jets moléculaires, une technique adaptée à l'élaboration des nanostructures

Le terme épitaxie vient du grec de ἐπί (épi) qui signifie *sur* et τάξις (taxis) qui signifie *ordre, arrangement*. Cette notion a été introduite par le minéralogiste L. Royer [155] en 1928 pour qualifier la propriété de deux cristaux juxtaposés présentant une relation ordonnée de leur réseau cristallin. Si les deux cristaux sont de même nature, on parle d'homoépitaxie, s'ils sont différents, on parle d'hétéroépitaxie. Dans le cas de l'hétéroépitaxie, l'éventuelle différence de paramètre de maille induit soit la déformation d'un des cristaux (qui est alors contraint) soit la relaxation plastique de la contrainte par la création de défauts (de type dislocation) à l'interface.

Dans le domaines des nanotechnologies ou de la microélectronique, le terme épitaxie désigne communément le fait qu'une couche mince déposée sur un matériau massif cristallin (substrat) ordonne son réseau cristallin sur celui du substrat. Par abus de langage, on utilise également souvent le terme épitaxie pour désigner le phénomène de croissance d'une couche cristalline par un procédé de dépôt tel que la CVD (Chemical Vapor Deposition) ou l'épitaxie par jets moléculaires (MBE : Molecular Beam Epitaxy) qui va nous intéresser ici.

2.1.1 Principe de la croissance par épitaxie par jets moléculaires

La technique d'épithaxie par jets moléculaires consiste généralement à évaporer sous vide des sources solides pour diriger un jet de vapeur atomique ou moléculaire vers un substrat chauffé à une température appropriée. Le flux d'atomes incidents sur la surface est de l'ordre de $10^{18} - 10^{20}$ atomes. $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. On ne peut réellement parler de jets moléculaires que dans la mesure où ces jets ne subissent pas d'interactions entre la source et le substrat, ce qui revient à dire que le libre parcours moyen des atomes (ou des molécules) est grand devant la distance source-substrat. Cette condition ne peut être vérifiée que dans des conditions de vide poussé ($\lesssim 10^{-9}$ Torr).

Alors que les premières expériences d'épithaxie par jets moléculaires sur des substrats amorphes ont été rapportées par Günther en 1958 [78], il a fallu attendre 1968 pour que Davey et Pankey [50] ainsi qu'Arthur Jr [7] parviennent à la réalisation de couches monocristallines de GaAs par la méthode dite *des trois températures* précédemment décrite par Günther. Depuis, la technique a été étendue à la plupart des semiconducteurs, y compris le silicium et le germanium [11, 134]

Mécanismes réactionnels de surface

La croissance cristalline par la technique de l'épithaxie par jets moléculaires nécessite la réaction d'un jet moléculaire avec la surface d'un substrat.

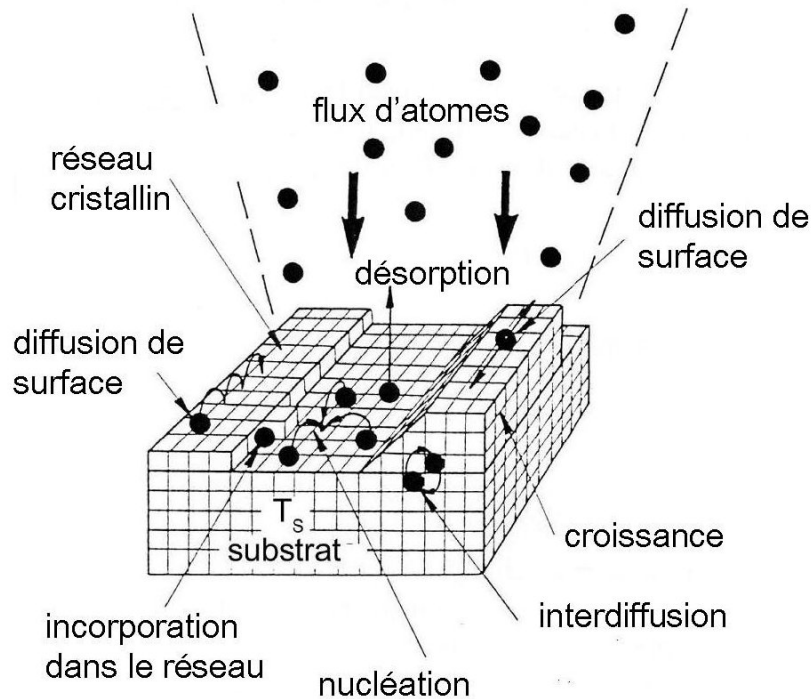


FIG. 2.1 : Mécanismes mis en jeu lors de l'interaction d'adatoms avec une surface.

Plusieurs phénomènes permettent de décrire l'interaction des atomes issus du jet

moléculaire avec la surface de l'échantillon. Ils sont représentés sur la figure 2.1.

- *L'adsorption* d'atomes sur la surface est le phénomène à la base de la croissance d'un matériau par MBE. Ce phénomène traduit le fait que quand un atome arrive sur une surface (on parle d'adatome), la création d'une liaison de cet adatome avec la surface est énergétiquement favorable. Quand cette liaison est forte (impliquant un transfert d'électrons comme la liaison covalente), on parle de chimisorption, alors que si cette liaison est faible (Van der Waals) on parle de physisorption. Les énergies mises en jeu dans la physisorption permettent généralement à un adatome de diffuser sur la surface avant d'être chimisorbé.
- *La diffusion de surface* est un processus indispensable pour la réalisation de couches de bonne qualité cristalline. L'apport d'énergie thermique permet à un adatome de briser les liaisons (faibles en général) qui le relient au substrat pour se déplacer vers un site voisin. On peut montrer par la théorie BCF [181] que dans la limite de l'incorporation en bord de marche, la longueur de diffusion moyenne peut s'écrire : $l \sim \left(\frac{D_s}{F}\right)^6$ où D_s est le coefficient de diffusion et F le flux issu du jet moléculaire. Le coefficient de diffusion augmentant avec la température, on peut contrôler les longueurs de diffusion avec le flux incident et la température de croissance.
- *La nucléation* est la liaison de plusieurs adatomes mobiles sur la surface en un amas fixe. C'est généralement le germe permettant la croissance de terrasses dans le cas 2D ou d'îlots dans le cas 3D.
- *L'interdiffusion* correspond à la diffusion en volume des adatomes.
- *La désorption* est induite par la rupture de la liaison entre la surface et l'atome et l'évaporation de celui-ci. La désorption augmente avec la température du substrat. Pour réaliser la croissance d'une couche cristalline, il est évidemment indispensable d'avoir un flux incident supérieur au flux désorbé.

Il est important de noter qu'il est possible de favoriser certains de ces mécanismes en jouant sur les paramètres de croissance (température du substrat, flux des différents éléments, rugosité de la surface). C'est l'équilibre entre tous les phénomènes décrits ci dessus qui va conditionner les propriétés de la couche épitaxiée.

Différents modes de croissance

Lors de la croissance d'une couche cristalline, on distingue généralement trois modes de croissance possibles selon l'évolution de la morphologie de la surface. Le mode de croissance observé est principalement conditionné par la minimisation des énergies élastiques, de surface, et de liaison chimique entre les atomes. Les modes de croissance de Frank Van der Merwe et Volmer-Weber peuvent être décrits par la théorie classique du mouillage développée par Young. Le mode de croissance de Stranski-Krastanov nécessite la prise en compte de l'énergie élastique.

Notons γ_S l'énergie de surface du substrat, γ_C l'énergie de surface de la couche, et γ_{C-S} l'énergie d'interface couche-substrat.

- Le mode de croissance *Frank - van der Merwe* correspond à une croissance bidimensionnelle couche par couche (fig. 2.2(a)). C'est le mode de croissance observé lorsque $\gamma_S > \gamma_C + \gamma_{C-S}$. Dans ce cas, le système minimise son énergie en cou-

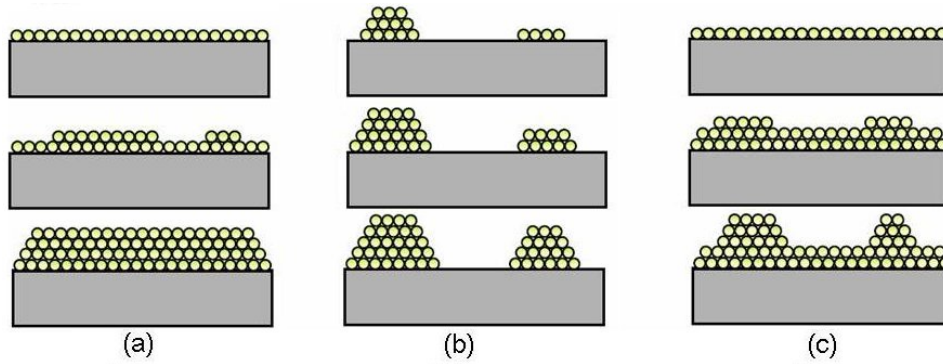


FIG. 2.2 : Schéma illustrant les trois modes de croissances : (a) croissance couche par couche (Frank-van der Merwe), (b) croissance tridimensionnelle (Volmer-Weber) et (c) transition 2D-3D (Stranski-Krastanov)

vrant toute la surface du substrat par la couche. Ce mode de croissance nécessite des températures de croissance suffisantes pour assurer une mobilité des adatoms leur permettant de joindre les bords de marches. Ce mode de croissance est généralement observé dans le cas de l'homoépitaxie de semiconducteurs. On peut également l'observer dans le cas d'une hétéroépitaxie si la faible différence de paramètre de maille permet la croissance d'une couche contrainte bidimensionnelle ou si la différence de paramètre de maille induit la relaxation plastique de la couche par la formation de dislocations, ce qui était l'objet des travaux de Frank et van der Merwe [67, 68].

- Le mode de croissance Volmer-Weber [182] correspond lui à une croissance tridimensionnelle dès la première monocouche (fig. 2.2(b)). Cela correspond à $\gamma_S < \gamma_C + \gamma_{C-S}$. La minimisation de l'énergie induit le démouillage de la couche épitaxiée, et la formation de gouttes, ou îlots.
- On appelle mode de croissance Stranski-Krastanov [166] la transition d'une croissance bidimensionnelle à tridimensionnelle (fig. 2.2(c)). Il est observé dans le cas de l'hétéro-épitaxie avec différence de paramètre de maille. Pour comprendre ce mode de croissance, il est indispensable de rajouter au calcul de l'énergie un terme d'énergie élastique. L'énergie élastique emmagasinée dans une couche épitaxiale contrainte est proportionnelle à l'épaisseur de cette couche. Quand cette énergie devient grande, la couche peut relâcher élastiquement la contrainte en formant des îlots. On appelle *épaisseur critique* l'épaisseur déposée au delà de laquelle le matériau relaxe. On ne peut cependant pas parler de croissance Volmer-Weber dans la mesure où une couche de mouillage subsiste à la surface malgré l'apparition d'îlots.

Les avantages de la technique MBE

Bien que peu utilisée dans le milieu industriel, la technologie de l'épitaxie par jets moléculaire reste une technique incontournable pour réaliser la croissance de nanostruc-

tures et particulièrement de semiconducteurs ; voici quelques uns des aspects qui rendent cette technique intéressante dans le cadre du développement de nouveaux matériaux ou interfaces.

- La pression résiduelle, extrêmement faible, permet de limiter au maximum la contamination des échantillons, et de réaliser la croissance de couches d'une grande pureté et d'une grande qualité cristalline. De plus cela autorise aussi l'utilisation d'outil de caractérisation *in situ* pendant la croissance, utilisant des faisceaux électroniques ou de rayons X telles que le RHEED, ou la diffraction de rayons X.
- Les faibles vitesses de croissance (de l'ordre du nm/min) permettent un excellent contrôle des épaisseurs déposées, avec une précision inférieure à la monocouche atomique. De plus, il est ainsi possible de réaliser des hétérostructures de très bonne qualité, telles que des puits quantiques ou des miroirs de Bragg pour l'optique.
- Les basses températures de croissance limitent la diffusion de surface, ainsi que l'interdiffusion aux interfaces. On peut alors réaliser des couches hors de l'équilibre thermodynamique ce qui s'avèrera extrêmement important pour la croissance des couches de GeMn.

2.1.2 Le bâti d'épitaxie par jets moléculaires

Tous les échantillons présentés dans ce manuscrit ont été réalisés sur un bâti ultravide RIBER 2300 connecté via des modules ultravides à un sas d'introduction d'un côté, et à une chambre de diffraction de rayons X (SUV) sous ultravide également, et implantée sur la ligne de lumière BM32 de l'ESRF. Le vide de la chambre d'épitaxie est assurée par une pompe turbo-moléculaire, une pompe ionique, ainsi qu'un panneau cryogénique dans lequel circule de l'azote liquide. Grâce à ce système de pompage, on atteint un vide résiduel dans la chambre inférieur à 3×10^{-11} Torr. L'introduction d'échantillons dans la chambre se fait après passage successif dans un premier sas où l'on fait un vide primaire, une boîte à gants sous atmosphère d'azote, dans laquelle on peut réaliser des traitements chimiques avant dépôt, puis un sas pompé à 1×10^{-7} Torr par une pompe turbo-moléculaire et un module de transfert où la pression est de 1×10^{-9} Torr. Le vide dans toute la ligne de modules de transfert, de l'ordre de 1×10^{-9} Torr est assuré par des pompes ioniques. Ainsi, il est possible de réaliser une introduction d'échantillons relativement rapidement, tout en conservant dans la chambre de dépôt un excellent vide.

2.1.3 Les sources

Le bâti d'épitaxie qui a été utilisé est équipé de différents modèles de sources pour pouvoir déposer aussi bien des matériaux semiconducteurs, que des diélectriques et des métaux. Certaines sources sont dédiées au dopage des semiconducteurs. Dans le cadre de ce manuscrit, les sources qui nous intéressent sont les sources d'évaporation de germanium et manganèse, et dans une moindre mesure la cellule d'évaporation d'aluminium et le canon d'évaporation de silicium. Les sources d'évaporation de germanium et manganèse sont des cellules à effusion dites de *Knudsen* (cf. fig. 2.3).

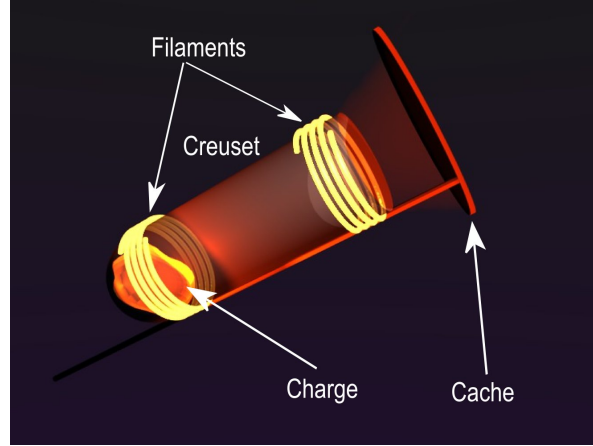


FIG. 2.3 : Représentation schématique d'une cellule d'évaporation de Knudsen à double filament

Ces cellules sont constituées d'un creuset en nitrure de bore pyrolitique (PBN) de forme allongé, au fond duquel se trouve la charge de matériau à évaporer. Un filament permet le chauffage du creuset, et un thermocouple en contact avec le creuset permet le contrôle de la température de la charge. L'évaporation des matériaux est contrôlée par la température des cellules et l'ouverture des caches situés devant les cellules. Dans la pratique, pour les deux cellules utilisées, on dispose de deux filaments, situés en bas et en haut du creuset de sorte que l'on peut surchauffer la partie haute du creuset pour éviter la recondensation de la vapeur de germanium ou manganèse. La géométrie particulière des cellules de Knudsen permet l'établissement d'un équilibre solide-vapeur du matériau à évaporer (ou liquide-vapeur si l'on est au dessus du point de fusion). Le fait que l'on puisse considérer être à l'équilibre thermodynamique dans la cellule nous permet de relier de façon simple la pression partielle du matériau à évaporer (égale à la pression de vapeur saturante au niveau du creuset) avec la température de la charge. L'évolution de la pression de vapeur saturante avec la température est donnée par la relation de Clapeyron

$$\ln(P_{\text{sat}}) = -\frac{\Delta H_e}{RT} + cte \quad (2.1)$$

où P_{sat} est la pression de vapeur saturante, R la constante des gaz parfaits, T la température en Kelvin, et ΔH_e l'enthalpie de vaporisation du matériau (que l'on supposera constante dans la gamme de température considérée).

Sur la figure 2.4, on a représenté la pression de vapeur saturante en fonction de la température dans un graphe $\ln(P) = f(\frac{1}{T})$ pour les éléments germanium et manganèse. L'intérêt de connaître cette relation réside dans le fait que le flux incident sur l'échantillon est strictement proportionnel à la pression partielle dans la cellule et donc à la pression de vapeur saturante. Le rapport entre les deux est uniquement fonction de la géométrie de la cellule et de la chambre d'épitaxie. La loi décrivant l'évolution du flux avec la température est donc à un facteur multiplicatif près la même que pour la pression de vapeur saturante, et peut donc s'écrire sous la forme :

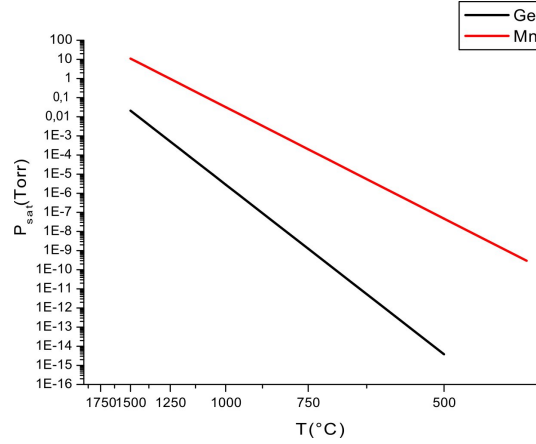


FIG. 2.4 : *Diagramme théorique présentant la pression de vapeur saturante (échelle logarithmique) en fonction de la température (échelle inverse) pour les éléments germanium et manganèse. Ces courbes ont été calculées à partir de la relation 2.1 pour les valeurs suivantes issues de la littérature : $\Delta H_e^{Ge} = 343 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta H_e^{Mn} = 218 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et en prenant comme référence la pression de vapeur saturante à la température de fusion de chacun des deux éléments*

$$\Phi = \alpha e^{-\frac{\Delta H_e}{RT}} \quad (2.2)$$

où Φ est le flux d'atomes incidents et α une constante positive liée à la géométrie.

Calibration des sources

Pour la calibration réelle des sources, on dispose de deux moyens pour remonter à la courbe expérimentale $\Phi(T_{\text{cellule}})$:

- Le premier consiste à utiliser une jauge de type Bayart-Alpert située sur le bras manipulateur. En plaçant cette jauge devant une cellule, on peut mesurer la pression totale, et par différence avec la pression résiduelle, la pression partielle de l'élément évaporé dans le flux de la cellule. L'évolution de cette pression avec la température de la cellule nous donne la loi d'évolution du type décrit par l'équation 2.2. On obtient grâce à cette méthode l'enthalpie ΔH_e de vaporisation ($\Delta H_e^{Ge} = 314 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta H_e^{Mn} = 195 \text{ kJ.mol}^{-1}$) qui est du même ordre de grandeur que les valeurs issues de la littérature, mesurées aux points de fusion, et qui ont permis le tracé des courbes de la figure 2.4
- Pour obtenir une valeur absolue du flux d'atome arrivant sur la surface de l'échantillon, il est nécessaire de faire une mesure des quantités déposées sur une surface. On peut pour le germanium utiliser les oscillations du RHEED lors de la croissance de Ge sur Ge(111) qui nous donne une mesure extrêmement rapide et précise de la vitesse de dépôt (cf. partie 2.1.5); cette vitesse de croissance peut ensuite être vérifiée *ex situ* par des mesures d'épaisseur en réflectivité de rayons X ou microscopie électronique en transmission. Pour le manganèse en revanche, on ne

quantifie pas directement la quantité de manganèse déposée, mais la concentration de manganèse dans une couche de GeMn dont la vitesse de croissance de germanium est connue. Cette quantification a été réalisée par deux méthodes : la fluorescence de rayons X (EDX) dans un microscope électronique à balayage et la retrodiffusion Rutherford (RBS). Ces deux méthodes présentent des incertitudes sur la concentration de l'ordre du pourcent, et donnent des résultats comparables.

Connaissant la loi d'activation qui régit l'évolution de flux avec la température, on peut à partir de quelques points expérimentaux extrapoler les vitesses de dépôt de germanium et manganèse dans une large gamme de température.

La source de silicium est d'un type complètement différent. L'évaporation du silicium requiert des températures telles que le chauffage par conduction dans un creuset est inapproprié. La technique utilisée consiste donc à chauffer une charge de silicium par bombardement avec un faisceau électronique de 100mA accéléré par une tension de 10 kV. Cette technique permet d'obtenir localement sur la charge des températures suffisantes pour permettre son évaporation. Le contrôle de la vitesse de dépôt du silicium se fait grâce à une balance à quartz située dans le flux du canon d'évaporation. On ne détaillera pas plus le fonctionnement de cette source dans la mesure où elle n'a été que peu utilisée dans le cadre de ce travail de thèse.

2.1.4 Le porte-échantillon

Dans notre système MBE, les échantillons sont fixés sur un porte-échantillon en molybdène appelé *molybloc*. Ce molybloc est ensuite fixé mécaniquement sur un bras manipulateur équipé d'un four (filament de tungstène) permettant un chauffage par conduction (jusqu'à 500°C) et par bombardement électronique (jusqu'à 1000°C). Un thermocouple de type K (chromel-alumel) en face arrière du molybloc assure le contrôle de la température.

La fixation de l'échantillon sur le molybloc peut être soit mécanique (l'échantillon est alors maintenu par des pattes en molybdène et des vis en tantale), soit par collage (c'est alors une fine couche de métal liquide ou solide qui assure la cohésion de l'échantillon avec le molybloc). La deuxième solution permet un meilleur contrôle de la température, mais proscriit l'utilisation de hautes températures (>600°C). L'épitaxie du germanium dopé manganèse ne requérant pas de hautes températures et exigeant un contrôle précis de la température de croissance, la solution adoptée a été celle du collage à l'indium. Cependant, malgré cette technique de fixation des échantillons, le contrôle de la température du substrat reste relativement imprécis, dans la mesure où il dépend de la qualité inégale du contact thermique entre le thermocouple et le molybloc, ainsi que de variations très faibles de la géométrie du molybloc. La simple rotation du molybloc dans le plan de l'échantillon peut induire des modifications de la température lue au thermocouple de l'ordre de la dizaine de degrés. Pour cette raison, nous avons pris le parti de réguler non la température lue au thermocouple mais la puissance du four, en utilisant des temps de stabilisation thermique suffisamment longs pour assurer une température constante.

2.1.5 Caractérisation structurale *in-situ* : le RHEED

Le RHEED (*Reflexion High Energy Electron Diffraction*) s'est clairement imposé comme l'outil de caractérisation indissociable de l'épitaxie par jets moléculaire. En effet, cette technique *in situ* permet de caractériser des échantillons sans en interrompre la croissance. De plus elle donne accès à des informations précieuses telles que la structure cristalline, sa qualité, le paramètre de maille, la vitesse de dépôt, l'état de surface ...

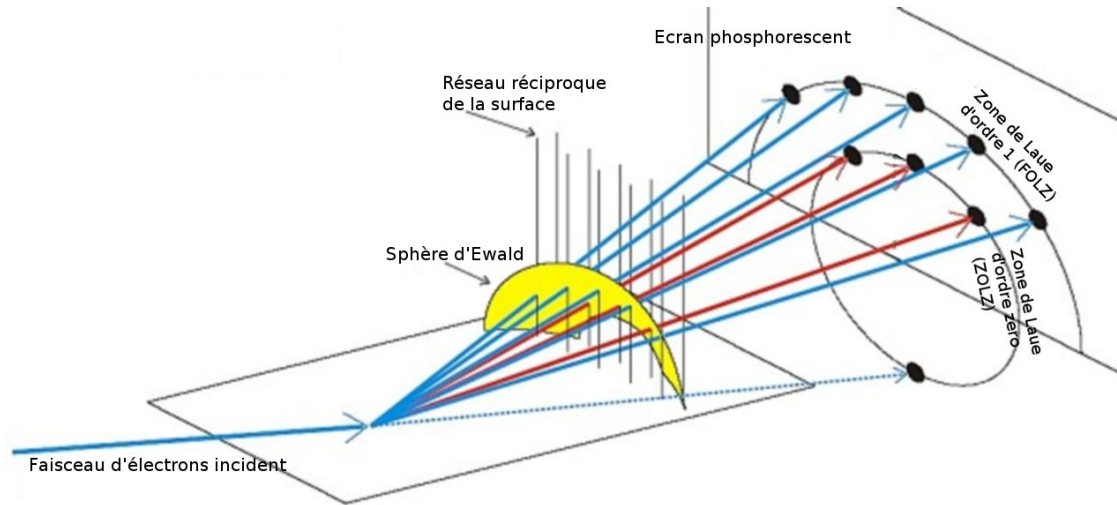


FIG. 2.5 : Schéma de fonctionnement du RHEED : un faisceau d'électrons de haute énergie est diffracté en réflexion sur une surface. Le cliché recueilli est la projection sur un écran phosphorescent de l'intersection du réseau réciproque de la surface avec la sphère d'Ewald. (d'après [104])

Le fonctionnement du RHEED est relativement simple, bien que l'interprétation des clichés puisse être beaucoup plus complexe. Un canon envoie un faisceau d'électrons de haute énergie (20 kV dans notre cas) en incidence rasante sur la surface de l'échantillon. L'angle très faible ($0.5^\circ - 3^\circ$) entre le faisceau et la surface de l'échantillon ne permet pas aux électrons incidents de pénétrer dans la matière au delà de quelques plans atomiques. On a ainsi une sensibilité exclusive à la surface de l'échantillon.

Le cliché de diffraction issu de l'interaction entre les électrons et la surface de l'échantillon peut être visualisé sur un écran phosphorescent, et enregistré numériquement via une caméra. Ce cliché correspond à la projection sur l'écran de l'intersection entre la sphère d'Ewald avec le réseau réciproque de la surface. Comme on le sait, le réseau réciproque d'un cristal est un réseau tridimensionnel de points. Ici, il s'agit du réseau réciproque d'une surface cristalline : on obtient donc un réseau bidimensionnel de tige semi-infinies comme le montre la figure 2.5. Dans le cas idéal d'une surface parfaitement 2D et d'un faisceau électronique monocinétique non divergent, les tiges de diffractions sont infiniment fines, et l'épaisseur de la sphère d'Ewald est nulle ; l'intersection de la sphère d'Ewald avec le réseau réciproque de la surface nous donnerait des taches infiniment fines réparties sur un anneau. Cependant, la divergence du faisceau ainsi que

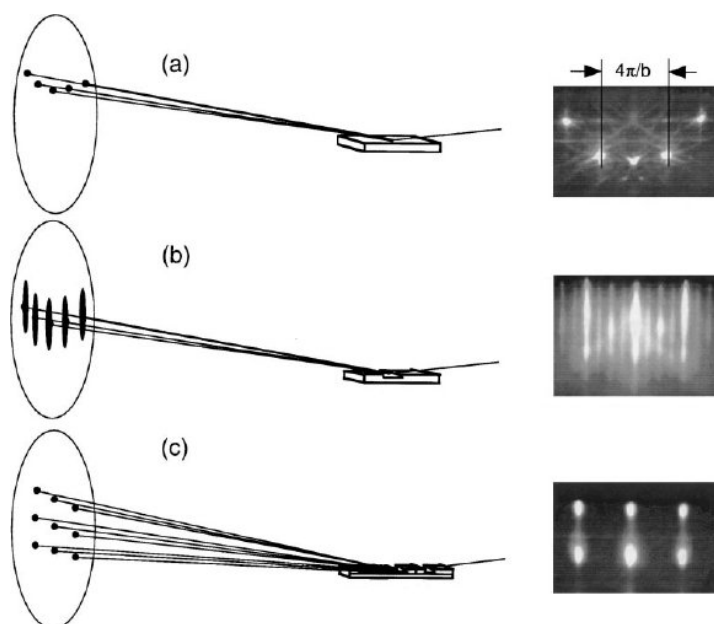


FIG. 2.6 : Schémas représentant les clichés RHEED dans les configurations suivantes : (a) surface bidimensionnelle dont les terrasses sont plus grandes que la longueur de cohérence du RHEED ($\sim 10 - 100 \text{ nm}$) ; (b) surface bidimensionnelle dont la taille des terrasses est faible devant la longueur de cohérence du RHEED : le cliché est constitué de tiges allongées ; (c) surface tridimensionnelle : la diffraction se fait toujours par réflexion sur la surface mais aussi par transmission à travers les aspérités présentes sur la surface ce qui engendre un cliché dont l'intensité est modulée le long des tiges de diffraction, allant même jusqu'à la formation de points (d'après [31])

sa non monochromaticité augmente l'épaisseur de la sphère d'Ewald. De plus, les imperfections de la surface tendent à augmenter le rayons des tiges. Tout ceci induit un allongement des taches de diffraction, si bien qu'on voit généralement des tiges, ou au moins des taches allongées sur l'écran du RHEED. La rotation de l'échantillon dans son plan permet l'étude des clichés de diffraction dans tous les azimuts.

La première information que l'on peut tirer d'un cliché RHEED concerne la cristallinité de la surface. En effet, on est capable assez facilement de remonter aux symétries de la surface, ainsi qu'au rapport de paramètre de maille entre les différentes directions. On peut ainsi avoir une idée précise de la structure du matériau que l'on épitaxie. La sensibilité aux quelques monocouches supérieures nous permet aussi d'identifier l'arrangement des adatoms sur la surface qu'on appelle reconstruction de surface (§ 3.1). Dans le cas de l'hétéroépitaxie, on est capable d'observer dans l'évolution des clichés RHEED, la relaxation du paramètre de maille, qui se traduit par un changement de la distance entre les raies.

De plus, la modulation d'intensité le long d'une tige de diffraction va nous renseigner sur la rugosité de la surface, comme illustré figure 2.6.

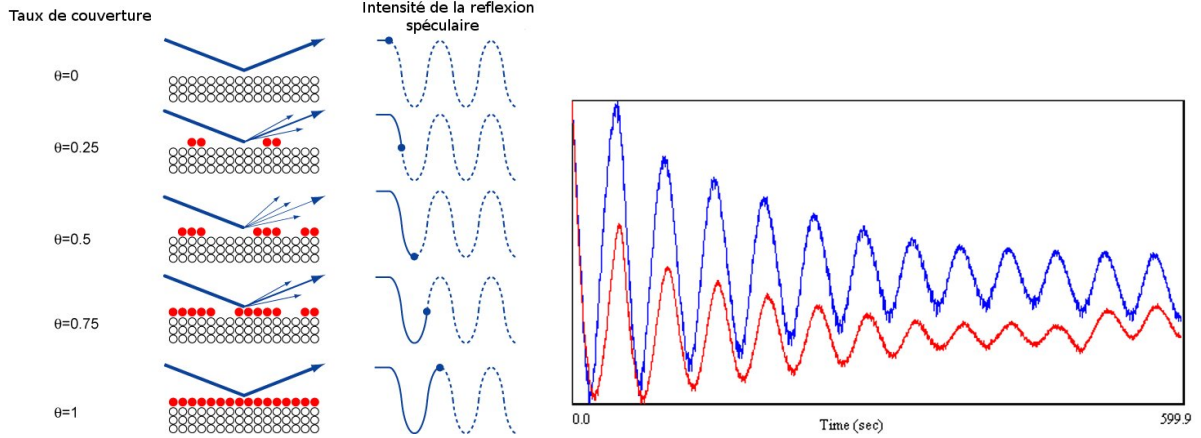


FIG. 2.7 : *Origine des oscillations du RHEED (à gauche), et oscillations expérimentales (à droite) mesurées pendant la croissance d'une couche de germanium sur Ge(111), la courbe bleue correspondant à l'intensité de la réflexion spéculaire, et la courbe rouge à l'intensité d'une tache diffractée (110).*

Pour finir, le RHEED est un excellent outil pour mesurer la vitesse de dépôt d'un matériau monocristallin. Harris *et al* en 1981 ont montré que dans le cas d'une croissance 2D couche par couche (Frank-van der Merwe), l'intensité des taches de diffraction oscille. On peut directement relier la période de ces oscillations au temps qu'il faut pour déposer une monocouche. Comme on le voit sur la figure 2.7, quand une monocouche est complète, l'intensité diffractée est maximum, alors que si elle n'est qu'à moitié pleine, la rugosité de la surface augmente la diffusion ce qui se traduit par la diminution de l'intensité des taches diffractées.

2.2 La microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (TEM) est clairement devenue une technique incontournable dans l'étude des nanomatériaux et des couches minces. Dans le cadre de cette thèse, on a utilisé cet outil pour deux applications spécifiques :

- L'analyse structurale des échantillons a été réalisée par microscopie électronique en transmission en faisceau parallèle, de façon conventionnelle, et en haute résolution ainsi que par diffraction électronique en transmission.
- L'analyse de la structuration chimique des échantillons a nécessité les techniques de spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (EELS) et d'images filtrées en énergie (EFTEM)

2.2.1 Optique électronique : quelques bases

L'idée de pouvoir réaliser de l'optique avec des électrons repose sur la nature ondulatoire des électrons. En effet, un faisceau électronique peut être décrit par une onde dont

la longueur d'onde est définie par $\lambda = \frac{h}{p}$ ou h est la constante de Planck et p la quantité de mouvement. Dans le cas des électrons de haute énergie ($\gtrsim 100$ kV) il est nécessaire de prendre en compte les corrections relativistes ce qui nous donne

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV(1 + \frac{eV}{2m_0c^2})}} \quad (2.3)$$

où V est la tension d'accélération du microscope. Pour les tensions d'accélération utilisées dans ces travaux, à savoir 300 kV et 400 kV, on obtient respectivement des longueurs d'ondes de 1.97 pm et 1.64 pm. A ces longueurs d'onde, les interactions électrons-matière ne rendent possible l'observation en transmission que pour des échantillons dont l'épaisseur est inférieure à la centaine de nanomètres. C'est ce qui justifie les procédures de préparation d'échantillons qui seront vues dans la partie 2.2.7.

2.2.2 Le microscope : description de l'instrument

De la même façon qu'en optique conventionnelle, trois éléments sont indispensables pour pouvoir réaliser de l'optique électronique : une source, un système de lentilles et un détecteur.

Les sources d'électrons

Il existe deux familles de sources d'électrons :

- les canons thermo-électroniques qui sont constitués d'un filament chauffé. Ce filament peut être en tungstène (W) ou en hexaborure de lanthane (LaB₆)
- les canons à émission de champ (FEG) pour lesquels il n'est pas nécessaire de chauffer le filament. Celui-ci est constitué d'une pointe métallique dont le rayon de courbure, extrêmement faible induit des champs intenses au voisinage de l'apex de la pointe, ce qui permet l'éjection d'électrons par émission de champ. Ces canons permettent une augmentation significative de la brillance et de la cohérence du faisceau électronique par rapport aux filaments thermo-électroniques.

Les lentilles

L'équivalent de la lentille en verre de l'optique traditionnelle est la lentille électromagnétique en optique électronique. Ces lentilles sont constituées d'un bobinage en cuivre produisant un champ magnétique qui est reconcentré par l'intermédiaire de pièces polaires. Le champ magnétique généré par les lentilles permet de modifier les trajectoires électroniques d'une façon relativement similaire à la déviation des rayons lumineux par des lentilles classiques. De plus la distance focale des différentes lentilles peut être modifiée par la variation du courant dans le bobinage en cuivre.

Il existe plusieurs jeux de lentilles dans un microscope électronique à transmission. Citons les lentilles condenseurs qui permettent de former un faisceau parallèle ou convergent avant l'échantillon, la lentille objectif, située juste après l'échantillon, les

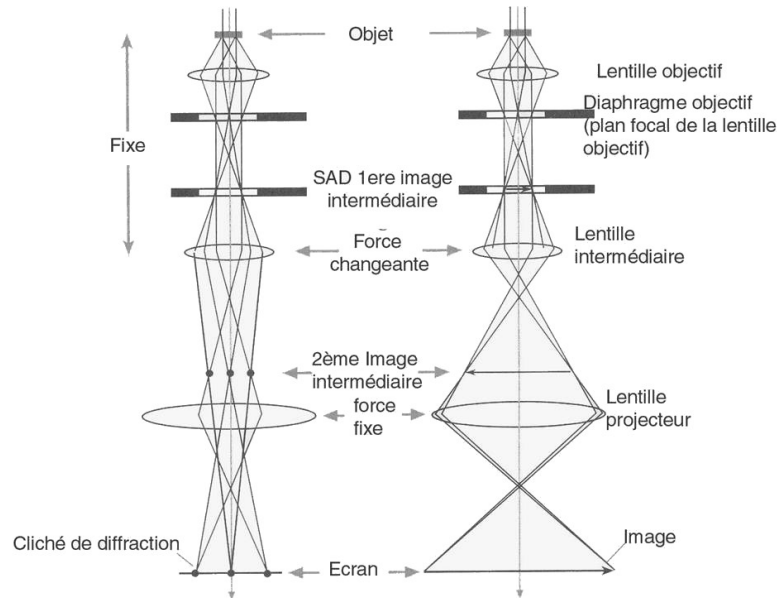


FIG. 2.8 : Schéma de la colonne d'un microscope électronique en transmission. La configuration de gauche correspond au mode diffraction, alors que celle de droite correspond au mode image

lentilles intermédiaires et projecteurs qui permettent la formation des images. Toutes ces lentilles possèdent des imperfections et génèrent des aberrations comme en optique traditionnelle. Certaines de ces aberrations sont corrigées grâce à des multipôles. Il est important de remarquer qu'aux énergies mises en jeu, la longueur d'onde n'est plus le facteur limitant la résolution du microscope (contrairement à l'optique visible). Ce sont bien les aberrations qui conditionnent la résolution limite du microscope.

Le détecteur

Il existe de nombreux détecteurs sur les microscopes électroniques en transmission. Pour réaliser de l'imagerie dans des conditions conventionnelles ou en haute résolution, on utilise généralement une caméra CCD dans l'axe de la colonne optique du microscope (ou anciennement des films photographiques). Pour sélectionner les électrons en fonction de leur énergie, il est possible de collecter les électrons dans un spectromètre (cf. 2.2.6). Sur des microscopes récents équipés d'un mode balayage, on peut également utiliser un détecteur annulaire à grand angle (HAADF) de façon à collecter les électrons diffusés à grand angle dont la quantité dépend du numéro atomique (Z) des atomes diffuseurs.

2.2.3 Diffraction électronique

Avant même d'aborder la formation des images, il est nécessaire de présenter la diffraction électronique. En effet, la technique de diffraction électronique est une technique à part entière de la microscopie électronique en transmission, mais les phénomènes de

diffraction sont également responsables d'une partie du contraste observé en microscopie conventionnelle et en haute résolution.

Sans entrer dans les détails de la diffraction électronique en transmission, nous allons en décrire très brièvement le fonctionnement. Il s'agit ici d'une technique de diffraction en transmission. Le faisceau traverse l'échantillon et va diffracter sur des familles de plans vérifiant la loi de Bragg, *ie* $2d \sin \theta = n\lambda$.

Le rayon de la sphère d'Ewald étant grand devant les distances caractéristiques de l'espace réciproque, on va observer sur l'écran un grand nombre de taches de diffraction correspondant généralement à plusieurs zones de Laue. Ce cliché de diffraction électronique nous renseigne sur la structure cristalline dans le plan orthogonal au faisceau d'électrons. En insérant un diaphragme de sélection d'aire, il est possible d'observer le cliché de diffraction associé à une zone précise de l'échantillon et d'identifier ainsi les différentes phases cristallines. A l'inverse, l'insertion d'un diaphragme objectif dans le plan de diffraction permet si l'on repasse en mode image de visualiser les zones correspondant à cette diffraction.

2.2.4 Microscopie électronique conventionnelle

Par microscopie conventionnelle, on entend généralement microscopie en contraste d'amplitude. Pour cela, on limite le nombre de faisceaux diffractés participant à la formation de l'image à un faisceau. On incline l'échantillon de façon à n'avoir qu'une famille de plans $\{hkl\}$ en condition de diffraction, puis on sélectionne à l'aide du diaphragme objectif le faisceau transmis ou diffracté. Si le faisceau sélectionné est le faisceau transmis, on parle d'image en champ clair. Si c'est un faisceau diffracté, on parle de champ sombre. Cette technique simple d'imagerie permet de mettre en évidence de petits écarts aux conditions de Bragg. On peut ainsi visualiser des défauts dans un matériau cristallin, et particulièrement des dislocations. Dans le cas de la superposition de deux cristaux dont les paramètres de maille ou les orientations sont différents, on est aussi capable en microscopie conventionnelle, et cela sans haute résolution, de mesurer la différence de paramètre de maille entre les cristaux grâce aux figures de Moirés issues de la superposition des deux réseaux.

2.2.5 La microscopie haute résolution

En microscopie électronique en transmission haute résolution (HRTEM), on cherche à observer la matière à des échelles inférieures à la distance interatomique. A ces échelles, l'interaction d'une onde plane électronique avec une fine couche de matière peut être assimilée à la traversée d'un objet de phase, c'est à dire que sa seule influence sur l'onde électronique sera la modification de sa phase. La récupération de l'information de phase doit permettre de remonter à la structure de l'objet diffusant/diffractant avec lequel le faisceau électronique a interagi. Cette information de phase qui était perdue en microscopie conventionnelle (en contraste d'amplitude) peut être récupérée à condition de garder des faisceaux diffractés en plus du transmis. De plus, pour réaliser des clichés haute résolution, il est nécessaire d'aligner l'échantillon de sorte que l'axe optique du

microscope soit confondu avec un axe de haute symétrie du cristal appelé *axe de zone*. L'interférence du faisceau direct avec les faisceaux diffractés va alors donner dans le plan image un cliché appelé image haute résolution. Contrairement aux idées reçues, la microscopie électronique en transmission haute résolution ne donne pas strictement une image des atomes, mais bien une figure d'interférence qui pour être parfaitement interprétée nécessite le recours à la simulation du cliché. Cependant, dans la majorité des cas, on se contentera du cliché brut, qui donne en général une bonne idée de la structure cristalline, de ses symétries, des distances interatomiques et des défauts cristallins.

2.2.6 La spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons : EELS

Au-delà des techniques d'imagerie pure, un microscope électronique permet également par des méthodes spectroscopiques de remonter à des informations liées à la nature chimique des éléments. En effet, si l'on a tenu compte jusqu'à présent uniquement de la diffusion élastique des électrons dans la matière, il existe également des processus de diffusion inélastique. Ainsi, certains électrons vont interagir avec les atomes présents dans l'échantillon, et perdre une partie de leur énergie. Cette énergie peut être transférée au matériau sous forme de plasmons ($< 50\text{eV}$), ou par excitation de certains niveaux atomiques. De l'excitation de ces niveaux atomiques résulte une désexcitation qui s'accompagne par l'émission de rayons X ou d'électrons Auger. Deux techniques permettent de retirer de l'information de ces interactions dans un microscope électronique en transmission :

- la spectroscopie des rayons X issus de l'échantillon (EDX : Energy Dispersive X-ray spectroscopy) nous renseigne sur la nature des atomes présents sous le faisceau électronique. En effet, le spectre d'émission de rayons X est spécifique à chaque atome et permet de les identifier de façon précise. Cette technique permet également une quantification des espèces présentes dans l'échantillon, et une localisation de celles-ci, pour peu que le microscope soit équipé d'un mode balayage (STEM : Scanning Transmission Electron Microscopy). On ne détaillera pas cette technique dans ce manuscrit
- la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (EELS) qui consiste à réaliser la spectroscopie des électrons ayant traversé l'échantillon. L'énergie qu'ils ont perdue nous renseigne sur les atomes avec lesquels ils ont interagi. Nous allons en approfondir le fonctionnement ici.

Le spectromètre

Pour réaliser de la spectroscopie EELS, le microscope électronique doit être équipé d'un spectromètre dans le prolongement de la colonne (fig. 2.9).

Ce spectromètre est constitué d'un prisme magnétique permettant de séparer spatialement les électrons en fonction de leur énergie, et d'une fente, d'ouverture et de position variables, située après le prisme. Cette fente permet de sélectionner des électrons possédant une énergie donnée. Une caméra CCD située après la fente permet de recueillir les électrons qui passent à travers la fente. Pour faire varier l'énergie des électrons collectés,

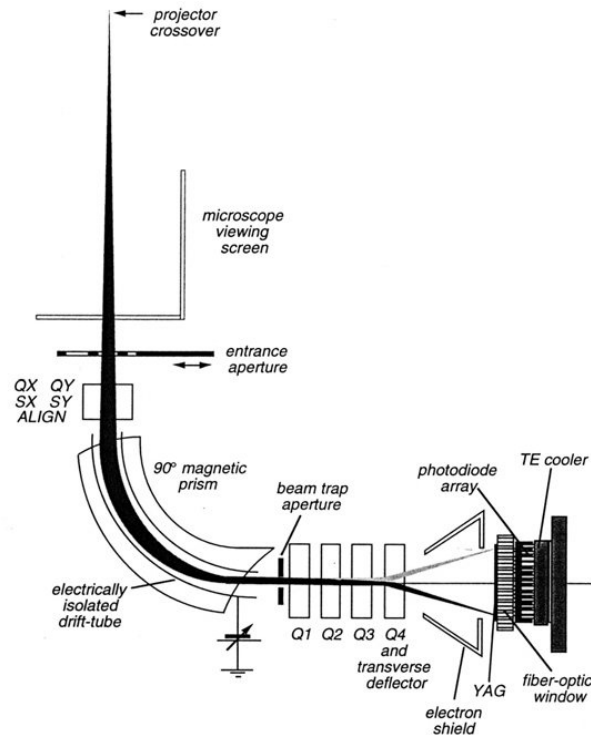


FIG. 2.9 : Schéma d'un spectromètre post-colonne; le prisme magnétique permet de séparer les électrons selon leur énergie[76]

on peut faire varier la position de la fente, ou faire varier la déviation des électrons dans le prisme en modifiant l'intensité du champ dans celui-ci. Grâce à cet instrument, on peut réaliser de la spectroscopie, *ie* l'acquisition du nombre d'électrons en fonction de leur énergie, où bien de l'imagerie filtrée, ce qui permet de tracer des cartographies chimiques.

La spectroscopie

En EELS, l'information importante n'est pas réellement l'énergie des électrons, mais plutôt l'énergie qu'ils ont perdu en diffusant inélastiquement dans l'échantillon. C'est pourquoi on parle de spectroscopie de perte d'énergie.

Dans un spectre EELS (fig. 2.10), on distingue plusieurs parties :

- Le premier pic, le plus intense, correspond aux électrons n'ayant pas subi de collision inélastique avec la matière. Ces électrons ont l'énergie du faisceau incident. Ce pic est généralement appelé *zero-loss* car il correspond à des pertes nulles.
- Viennent ensuite les pics de plasmons ($< 50\text{eV}$) : ces pics correspondent à l'excitation de modes de vibration collective des électrons de valence du matériau. Il est à noter que plus une lame est épaisse, plus l'intensité des pics de plasmons est importante.
- On trouve ensuite les pertes correspondant aux interactions spécifiques à chaque

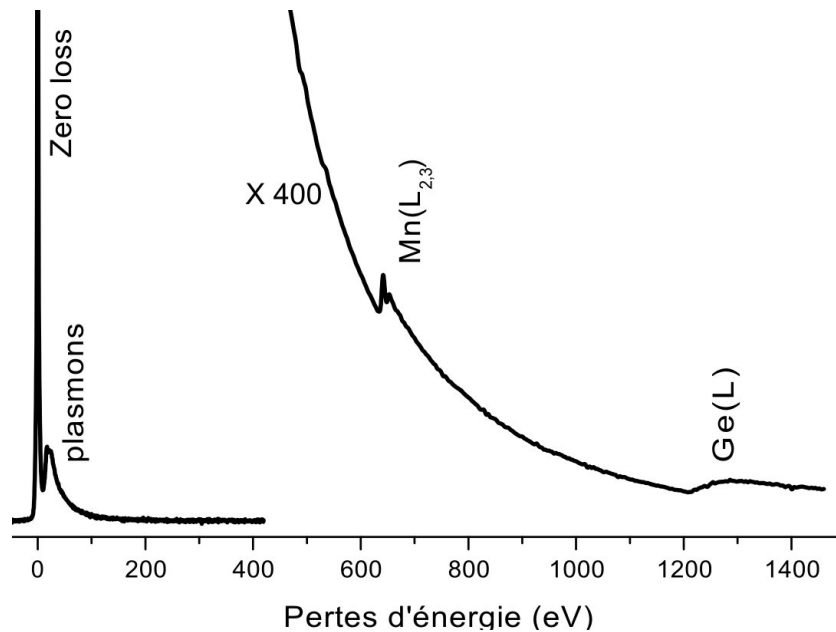


FIG. 2.10 : *Exemple de spectre EELS. On distingue (par ordre croissant de perte d'énergie) : le pic élastique (zero-loss), un pic de plasmons, puis les pics de perte liés aux transitions électroniques dans le matériau sondé, ici Mn et Ge.*

espèce chimique. La structure de ces pics dépend de la raie observée (K, L ou M) de l'atome. De plus la structure fine des pics (EXELFS) permet de remonter à des informations d'environnement chimique, ou de distance interatomique au même titre que l'EXAFS le permet pour les rayons X. De l'intensité entre les différentes raies correspondant aux différents éléments chimiques dans l'échantillon, on peut également remonter aux concentrations des éléments contenus dans l'échantillon.

L'imagerie filtrée : EFTEM

L'imagerie filtrée nécessite généralement une connaissance du spectre EELS de l'échantillon. Connaissant les différents éléments dans l'échantillon et leur spectre de pertes, on va réaliser les images correspondant à des électrons ayant perdu une énergie donnée. En acquérant des images à l'un des seuils d'un élément, on va collecter majoritairement les électrons ayant interagi avec cet élément. Une série d'images autour du seuil, nous permet de séparer les électrons ayant réellement interagi avec les atomes considérés, du fond continu ce qui donne accès à des cartographies chimiques des éléments présents dans l'échantillon.

2.2.7 La préparation d'échantillons

Pour pouvoir utiliser les techniques citées précédemment et particulièrement la spectroscopie et la haute résolution, il est nécessaire de disposer de lames cristallines extrêmement fines (<100 nm). Pour cela, il existe plusieurs techniques. Nous détaillerons ici

celles qui ont été utilisées pendant ce travail de thèse.

Préparation de vues transverses

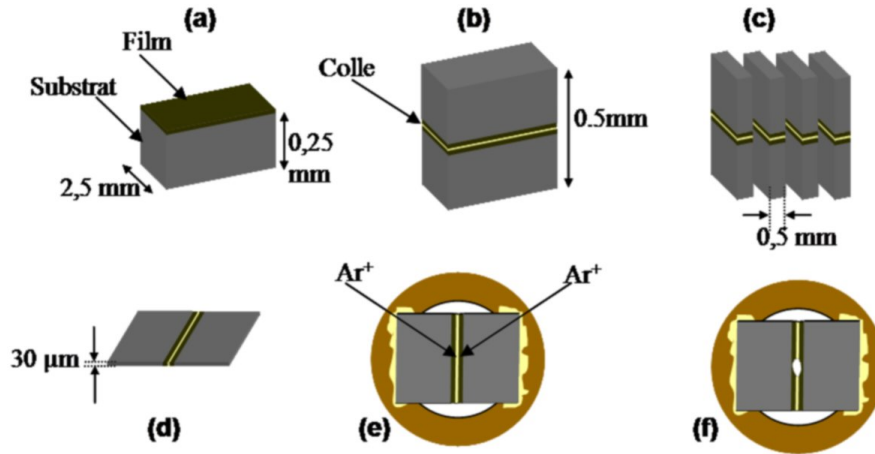


FIG. 2.11 : Schéma illustrant la préparation d'un échantillon en vue transverse pour la microscopie électronique en transmission (d'après [146]).

Par vue transverse ou *cross section*, on entend (pour l'étude des couches minces) une observation pour laquelle la direction du faisceau électronique est dans le plan de la couche. Pour cela, on réalise un amincissement de sorte que le plan de la lame mince soit perpendiculaire au plan de la couche. La procédure est la suivante :

- pour protéger le film qui est à la surface de l'échantillon, on coupe l'échantillon en deux parties (fig. 2.11(a)) de $3 \times 2,5$ mm environ que l'on colle face contre face (b).
- on utilise ensuite une scie à fil diamanté pour couper dans ce "sandwich" des tranches de 0,5 mm (c)
- ces tranches sont alors polies sur les deux faces jusqu'à des épaisseurs inférieures à $30 \mu\text{m}$ (d), puis collées sur une rondelle de cuivre de 3 mm de diamètre (e).
- l'amincissement est alors terminé par abrasion ionique simultanée sur les deux faces, sous faisceau d' Ar^+ à 3 kV incliné de $\pm 7^\circ$. On amincit jusqu'à ce qu'un trou soit percé au milieu du joint de colle (f). On dispose alors de zones extrêmement fines (quelques dizaines de nanomètres) sur les bords du trou.

Préparation de vues planes

Il s'agit cette fois d'observer l'échantillon par le dessus, *ie* perpendiculairement au film. L'amincissement se fait cette fois de telle sorte que le plan de la lame mince soit parallèle avec le plan de la couche. Le travail d'amincissement consiste donc principalement à supprimer le substrat. Pour cela, on a utilisé dans ce travail une méthode chimique. Contrairement à la méthode énoncée pour la préparation de vue transverse

qui est valable pour la plupart des matériaux solides, celle énoncée ici ne concerne que les matériaux sur substrats germanium.

- l'échantillon est poli en face arrière jusqu'à des épaisseurs de l'ordre de $30\mu\text{m}$
- une attaque chimique avec une solution constituée de 40% de H_3PO_4 (80%) et 60% d' H_2O_2 (30%) permet d'amincir l'échantillon (toujours en face arrière) avec des vitesses d'attaque de l'ordre de $1\mu\text{m}.\text{min}^{-1}$
- l'attaque par cette solution est relativement inhomogène, et plus active au niveau des défauts de polissage (rayures ...). On obtient ainsi de nombreux trous dans l'échantillon. Les zones en bord de trou ont généralement des épaisseurs de l'ordre de la centaine de nanomètres.
- l'échantillon est alors décollé du pyrex et collé sur une rondelle de cuivre.
- compte tenu de la contamination résultant du traitement chimique, une légère abrasion ionique peut être nécessaire pour nettoyer la surface de l'échantillon avant l'observation au microscope.

2.3 Caractérisation par utilisation des rayons X

L'utilisation des rayons X dans la caractérisation des matériaux tient principalement à leur petite longueur d'onde. En effet, si la résolution de l'optique conventionnelle est limitée par les longueurs d'onde du visible (400-800 nm), l'utilisation de rayons de plus haute énergie permet de repousser les limites de résolution liées au critère de Rayleigh. Les rayons X trouvent un intérêt dans le fait que leur longueur d'onde est de l'ordre des distances interatomiques. Ils sont par conséquent un outil privilégié pour l'étude de la structure des matériaux à l'échelle atomique. On va s'intéresser à trois phénomènes d'interaction entre les rayons X et la matière qui vont nous permettre de remonter à des informations structurales des échantillons : la diffraction, la diffusion, et l'absorption.

2.3.1 La diffraction/diffusion des rayons X

La diffraction de rayons X permet via l'étude de l'espace réciproque de remonter à des informations structurales caractéristiques de l'espace réel : paramètre de maille, contrainte, morphologie, facettes ... Dans ce travail, on a principalement utilisé deux géométries permettant de sonder différentes parties de l'espace réciproque : la diffraction spéculaire ($\theta - 2\theta$), et la diffraction en incidence rasante.

La diffraction spéculaire ou $\theta - 2\theta$

Dans cette géométrie (fig. 2.12), on impose un angle ω entre le détecteur et la source tel que cet angle soit le double de celui formé entre la surface et la source (noté θ). On a donc $\omega = 2\theta$. Le couple d'angles échantillon-source et détecteur-source a donné son nom à cette technique : $\theta - 2\theta$. En notant \vec{k}_i et \vec{k}_f les vecteurs d'onde des faisceaux incidents et diffractés, on définit le moment de transfert par $\vec{Q}_f = \vec{k}_f - \vec{k}_i$. En configuration $\theta - 2\theta$, \vec{Q}_f est donc perpendiculaire à la surface du cristal, et colinéaire à la direction

(001) dans le cas d'un cristal orienté (001). En faisant varier l'angle θ (et donc $\omega = 2\theta$), on parcourt la direction (001) de l'espace réciproque. On parle dans ce cas de scan radial puisque l'angle entre \vec{Q}_f et l'échantillon est fixe, et sa norme variable. Cette mesure permet de sonder le paramètre de maille hors plan de l'échantillon, dans le cas d'un cristal orienté. Dans le cas d'une poudre où toutes les orientations sont équivalentes, on obtient un spectre de raies correspondant à toutes les distances inter-réticulaires du cristal composant la poudre. On peut également mesurer des distances beaucoup plus importantes que des distances inter-atomiques par cette méthode. Typiquement, en travaillant avec des angles suffisamment faibles, il est possible de mesurer l'épaisseur d'une couche déposée sur un substrat.

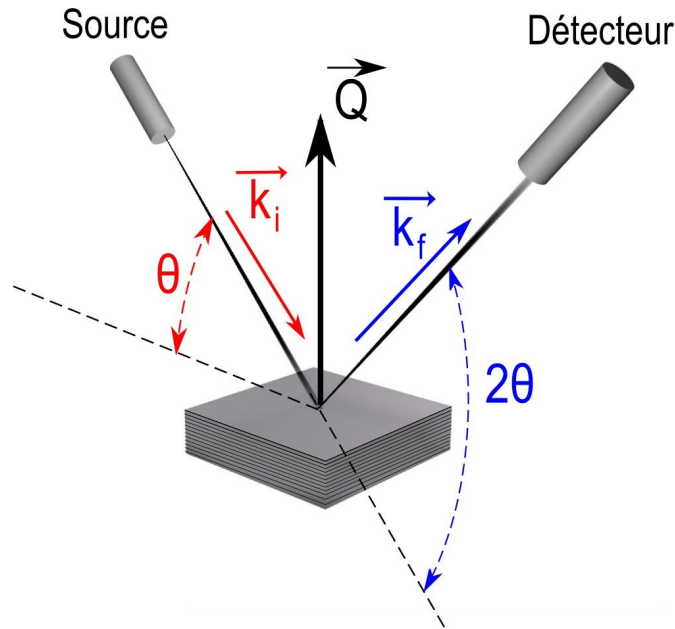


FIG. 2.12 : Diffraction de rayons X en configuration $\theta - 2\theta$

Dans cette configuration, il est possible de maintenir l'angle ω entre le détecteur et la source constant de sorte que l'on fixe la norme du vecteur $\vec{Q}_f = 2\pi/d_{(00l)}$. En faisant varier l'angle θ on fait décrire au vecteur \vec{Q}_f un cercle de rayon $2\pi/d_{(00l)}$. On parle alors de scan angulaire ou de *rocking curve*. Dans la diffraction par un monocristal, Ce type de mesure permet de remonter à la dispersion angulaire pour une famille de plans (001) donnée ce qu'on appelle mosaïcité.

Physique de l'incidence rasante

Pour bien comprendre l'intérêt de la géométrie de l'incidence rasante, il est nécessaire de revenir à la description de l'interaction d'une onde électromagnétique avec la surface d'un matériau. La propagation d'une onde électromagnétique dans un matériau est régie par l'équation d'onde

$$(\nabla^2 + k_0^2 n^2) \cdot \Phi(r) = 0$$

où Φ est l'amplitude du champ électrique, k_0 le vecteur d'onde, et n l'indice optique du matériau. Pour prendre en compte les phénomènes d'absorption et de réfraction de l'onde dans le matériau, il est nécessaire de prendre en compte la partie imaginaire de l'indice en l'écrivant sous la forme

$$n = 1 - \delta + i\beta$$

où δ et β décrivent respectivement les phénomènes de réfraction et d'absorption dans le matériau [90]. Dans le cas du germanium, pour une énergie du faisceau incident de 11 keV, on a $\delta = 6.73 \times 10^{-6}$ et $\beta = 1.32 \times 10^{-7}$.

Connaissant la contribution de n liée à la réfraction, δ , il est possible d'écrire les lois de Snell-Descartes décrivant la réfraction d'une onde électromagnétique à l'interface vide-matière. En notant α_i et α_t les angles respectivement incidents et transmis (mesurés par rapport au plan de la surface), on a $(1 - \delta) \cos \alpha_t = \cos \alpha_i$. Il existe donc un angle α_i dit critique et noté α_c en dessous duquel il y a réflexion totale. En incidence rasante, $\cos \alpha_i = 1 - \alpha_i^2/2$, et l'angle critique vaut

$$\alpha_c = \sqrt{2\delta}$$

Ce qui donne un angle critique de 0.21° pour le germanium.

Cependant, il existe bien une onde transmise dans le matériau, dite évanescente, dont la projection du vecteur d'onde \vec{k}_t sur \vec{z} notée k_t^z est un nombre complexe. La partie réelle de k_t^z décrit la propagation de l'onde selon \vec{z} alors que sa partie imaginaire décrit l'extinction de l'onde dans le matériau. Contrairement au cas classique, cette extinction exponentielle n'est pas liée à l'absorption du matériau. On peut définir la profondeur de pénétration de l'onde par

$$l = \frac{1}{\text{Im}(k_t^z)} = \frac{\sqrt{2}}{k} \frac{1}{\sqrt{\alpha_c^2 - \alpha_i^2 + \sqrt{(\alpha_i^2 - \alpha_c^2)^2 + 4\beta^2}}}$$

On a représenté l'évolution de la profondeur de pénétration en fonction de l'angle d'incidence au voisinage de l'angle critique en figure 2.13(a). Comme on le voit, la profondeur de pénétration varie fortement au voisinage de l'angle critique, pour des valeurs allant de la dizaine de nanomètres au micron. Il est donc possible en choisissant bien l'angle d'incidence de contrôler la profondeur de pénétration dans l'échantillon et donc la zone diffractante ou diffusante.

A partir des équations de continuité des champs électrique et magnétique à l'interface, il est possible de remonter à l'écriture des coefficients de Fresnel, de transmission et de réflexion. On a ainsi tracé l'évolution du coefficient de transmission en intensité au voisinage de l'angle critique pour une énergie incidente de 11 keV sur la figure 2.13(b).

On voit donc que dans une configuration d'incidence rasante, on est capable de propager une onde de forte intensité, parallèlement à la surface, et à une profondeur

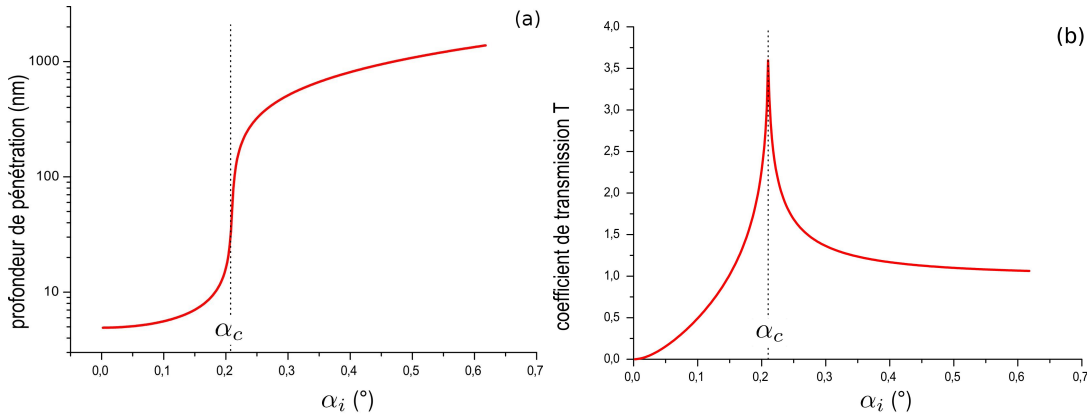


FIG. 2.13 : *Evolution de la profondeur de pénétration (a) et du coefficient de transmission (b) d'un faisceau de rayons X d'énergie 11 keV dans du germanium en fonction de l'angle d'incidence α_i . L'angle critique α_c est symbolisé par la ligne pointillée*

faible et maîtrisée. Cela est fortement intéressant puisqu'on peut alors grâce à ce faisceau transmis se propageant au voisinage de la surface, sonder les propriétés de la matière avec une extrême sensibilité à la surface.

Cette onde est naturellement sensible à la structure de la matière, structure cristalline, structure chimique ... Il est donc possible d'observer des phénomènes de diffraction et de diffusion strictement liés à la couche superficielle dans laquelle se propage le faisceau. On peut ainsi réaliser de la diffraction en incidence rasante (GIXD : Grazing Incidence X-ray Diffraction) ainsi que de la diffusion en incidence rasante (GISAXS : Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering) que nous allons détailler ci-après.

Diffraction en incidence rasante (GIXD)

Bien que la géométrie de l'expérience soit radicalement différente de celle utilisée pour la diffraction spéculaire $\theta - 2\theta$, le principe reste conceptuellement assez similaire. Dans la configuration *incidence rasante*, on place la source et le détecteur à des angles extrêmement faibles par rapport à la surface (de l'ordre de 0.1°). Les plans de l'espace réel susceptibles d'être en conditions de diffractions ne sont plus les plans (00l), mais les plans (hk0). Sur la figure 2.14, on a représenté un montage typique d'expérience de diffraction en incidence rasante

Pour l'études des hétérostructures épitaxiées, la diffraction en incidence rasante présente l'avantage non négligeable de pouvoir mesurer de façon directe le paramètre de maille dans le plan de la couche et son éventuelle relaxation. En sondant de larges portions du plan (hk0), on peut également tracer des cartographies 2D de ce plan de l'espace réciproque.

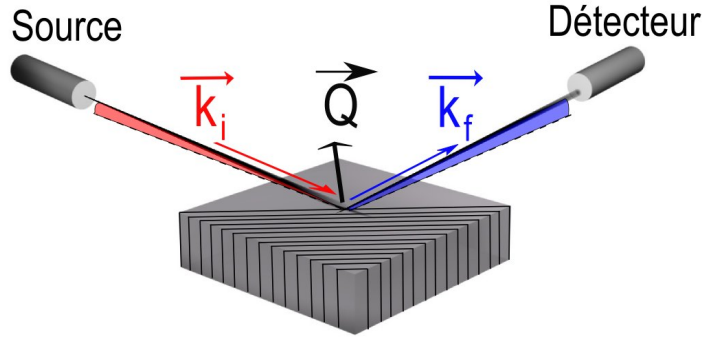


FIG. 2.14 : Représentation d'une expérience GIXD

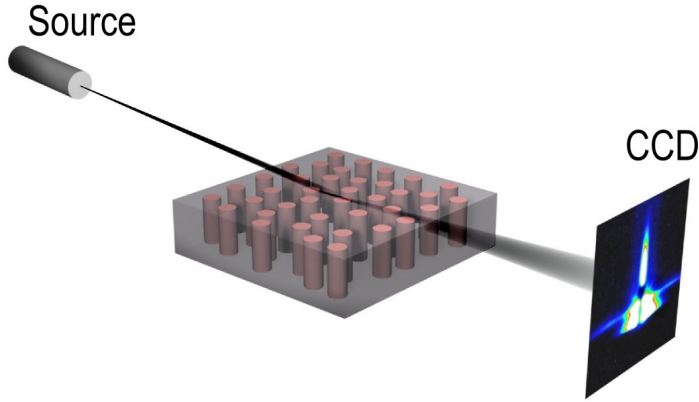


FIG. 2.15 : Représentation d'une expérience GISAXS

Diffusion aux petits angles en incidence rasante (GISAXS)

En GISAXS, on travaille généralement dans des conditions d'incidence proches de celles utilisés en GIXD, c'est à dire proche de l'angle critique, de façon à augmenter la sensibilité à la surface. En revanche, on ne sonde pas du tout la même zone de l'espace réciproque. Le GISAXS nous renseigne sur la structure de l'espace réciproque au voisinage de l'origine du réseau réciproque, c'est à dire pour des angles très faible entre la source et le détecteur (voisins de l'angle critique). A ces angles, on n'est plus sensible à la diffraction par les plans atomiques, mais par la diffusion induite par des structures plus grosses (10-100 nm). Pour cela, on n'utilise pas un détecteur ponctuel ou linéaire comme en diffraction mais plus généralement un détecteur bidimensionnel (caméra CCD) placé dans l'axe du faisceau incident, et situé le plus loin possible de l'échantillon de façon à augmenter la résolution à l'origine du réseau réciproque.

On peut montrer que l'intensité diffusée pour un vecteur de transfert \vec{q} est donnée par

$$I(\vec{q}) = KNF(\vec{q})S(\vec{q})T(\alpha_f) \quad (2.4)$$

avec

$F(\vec{q})$ et $S(\vec{q})$ les facteurs de forme et de structure correspondant respectivement à la transformée de Fourier de la forme de l'objet diffusant et à la fonction de corrélation entre les objets diffusants.

K une constante

N le nombre d'objets diffusants

$T(\alpha_f)$ le coefficient de Fresnel en transmission

Dans l'étude des surfaces, le GISAXS est très complémentaire d'autres techniques comme la diffraction de rayons X, ou l'imagerie en champ proche (AFM/STM).

- Le GISAXS ne donne pas d'information sur la structure cristalline. Cependant, il permet de remonter à la morphologie d'objets de taille nanométrique : taille, forme, facettes, corrélations spatiale entre les nano-objets.
- Contrairement à la diffraction de rayons X, cette technique permet de sonder les propriétés morphologiques des objets aussi bien cristallin que désordonnés
- Contrairement aux techniques d'imageries en champ proche, le GISAXS est sensible à des objets enterrés

2.3.2 Spectroscopie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)

La technique EXAFS est une technique de spectroscopie d'absorption des rayons X qui permet de remonter à l'environnement local d'un élément donné dans un matériau. L'approche "moderne" de l'EXAFS a commencé avec Sayers [158] en 1971. Depuis, un nombre considérable d'articles de revue ont été rédigés sur cette technique [112, 152, 123] auxquels le lecteur intéressé pourra se référer pour une description plus détaillée de la technique. De plus, les applications de cette technique en physique des matériaux sont nombreuses et on pourra se référer à l'article de Boscherini [19] sur l'application de cette technique dans le domaine des semiconducteurs.

Principe de la spectroscopie EXAFS

On définit généralement le coefficient d'absorption d'un matériau μ par la loi de Beer-Lambert $I = I_0 \exp(-\mu z)$, où I_0 est l'intensité d'une onde électromagnétique incidente, et I est l'intensité de l'onde à la profondeur z . Dans le domaine des rayons X, ce coefficient d'absorption dépend fortement de l'énergie du faisceau incident et des éléments constituant le matériau absorbant.

Pour comprendre cette dépendance, il est nécessaire de revenir aux interactions fondamentales rayonnement-matière responsables de l'absorption d'un photon X par un atome. Un atome peut absorber un photon X si l'énergie de celui-ci est suffisante pour lui permettre d'éjecter un électron de cœur (dans le cas du seuil K) vers le continuum. On observe donc une augmentation brutale du coefficient d'absorption pour l'énergie correspondant au seuil considéré. Dans le cas d'un atome isolé (gaz), la décroissance du coefficient d'absorption après seuil se fait de façon monotone. Cependant, dans le cas d'un matériau solide on peut observer des oscillations de l'absorption au dessus

du seuil. Pour expliquer ce phénomène, il faut s'intéresser aux interactions que subit un photo-électron une fois qu'il a été éjecté de son niveau de cœur. On peut décrire ce photo-électron comme une onde électronique. Cette onde émise par un atome dit absorbeur (puisqu'il absorbe le photon X) peut interagir avec les atomes environnants (que l'on appellera atomes diffuseurs), et être réfléchi moyennant un déphasage dépendant de la nature de l'atome diffuseur. L'onde électronique issue de l'atome absorbeur et l'onde diffusée peuvent interférer de façon à former une nouvelle onde électronique. On peut voir cela comme l'interférence quantique du photo-électron avec lui-même après diffusion sur un atome voisin. La dépendance périodique de ce phénomène avec l'énergie du photo-électron (qui dépend elle-même de l'énergie du faisceau X incident) est responsable des oscillations du coefficient d'absorption. On décrit l'environnement local de l'atome absorbeur comme des couches concentriques contenant N_i atomes à une distance R_i de l'atome absorbeur avec une distribution de distance σ_i . On définit d'autre part (expérimentalement ou par le calcul) le coefficient de réflexion sur l'atome diffuseur i . L'équation EXAFS décrivant l'évolution de la structure fine peut alors s'écrire en intégrant tous les événements de diffusion autour de l'atome absorbeur :

$$\chi(k) = \sum_i \frac{N_i e^{-2k^2 \sigma_i^2} e^{-2R_i/\lambda(k)} f_i(k)}{k R_i^2} \sin(2k R_i + \delta_i(k)) \quad (2.5)$$

où

- $2k R_i + \delta_i(k)$ traduit le déphasage de l'onde électronique sur l'aller-retour entre l'atome absorbeur et l'atome diffuseur, ainsi que le déphasage induit par le phénomène de rétrodiffusion sur l'atome diffuseur
- $\frac{e^{-2R_i/\lambda(k)}}{k R_i^2}$ correspond à l'amortissement de l'onde sphérique sur l'aller-retour en prenant en compte des phénomènes de diffusion inélastique
- $f_i(k)$ est un coefficient de diffusion de l'atome diffuseur considéré
- $e^{-2k^2 \sigma_i^2}$ traduit la dispersion statistique de la distance R_i . σ_i est appelé facteur de Debye-Waller et correspond à l'écart-type de la distribution radiale des distances R_i . Il caractérise aussi bien un désordre lié à l'agitation thermique qu'un désordre structural intrinsèque au matériau étudié.

Dans la pratique, le nombre N_i ne correspond pas strictement au nombre d'atomes sur une couche, car il faut prendre en compte l'anisotropie du matériau, ainsi que la direction du faisceau par rapport au cristal.

Conditions expérimentales

Les spectres EXAFS ont été acquis sur la ligne de lumière GILDA (BM08) du synchrotron européen ESRF. Cette ligne est équipée d'un monochromateur avec deux monocristaux de silicium(111) et d'un mode de focalisation dynamique [141]. Plus de détails sur la configuration de la ligne sont donnés dans la référence [46]. Pour la collection des spectres, il existe trois modes.

- La mesure de la transmission à travers un échantillon qui permet de remonter directement à l'absorption par soustraction.

- La mesure d'un courant d'électrons secondaires Auger issus de la désexcitation de l'atome absorbeur.
- La mesure de la fluorescence de photons X émis lors de la désexcitation de l'atome absorbeur.

C'est ce dernier mode que nous avons utilisé lors de nos expériences. Pour cela, l'échantillon est placé dans le faisceau X en incidence normale. La détection de fluorescence se fait grâce à un détecteur Germanium 13 éléments. Pour la mesure, l'échantillon est refroidi à 77 K par de l'azote liquide de façon à limiter le désordre d'origine thermique.

Analyse EXAFS

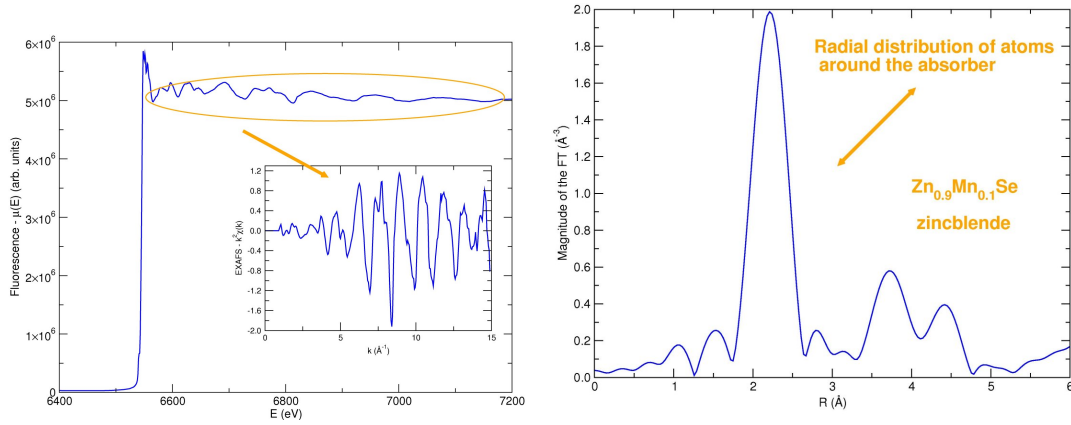


FIG. 2.16 : Exemple de spectre EXAFS expérimental. A gauche, spectre de fluorescence et extraction des oscillations EXAFS ; à droite, transformée de Fourier du signal EXAFS, correspondant à la distribution radiale d'atomes autour de l'atome de Mn. (d'après M. Rovezzi, ESRF-BM08)

Après la mesure du spectre de fluorescence (proportionnel au spectre d'absorption), il est nécessaire d'effectuer un traitement numérique important pour remonter aux paramètres physiques (structuraux et électroniques) du système. Les spectres bruts sont d'abord expurgés d'éventuels pics de Bragg. On soustrait ensuite une ligne de base avant de renormaliser le spectre pour obtenir la grandeur $\chi(k)$. A partir d'un modèle atomique, les logiciels IFEFFIT[125] Athena et Artemis [151] nous permettent ensuite d'ajuster les spectres théoriques calculés par FEFF8.4 [5] sur les spectres expérimentaux en jouant sur les différents paramètres physiques. Les paramètres ajustables sont généralement, les distances, les coordinences, les facteurs de Debye-Waller, mais aussi les $f_i(k)$ et les $\delta_i(k)$ qui sont souvent calculés ou bien mesurés expérimentalement sur des références.

Dans les simulations des expériences EXAFS présentées dans ce manuscrit, on a limité l'interaction du photo-électron à un seul atome, mais il est théoriquement possible d'envisager des chemins de diffusion par plusieurs atomes.

2.4 Caractérisation des propriétés magnétiques

2.4.1 La magnétométrie SQUID

Pour étudier les propriétés magnétiques des couches minces de germanium-manganèse, le principal outil a été le magnétomètre à SQUID. En effet, c'est une technique qui permet de mesurer des aimantations très faibles (10^{-8} e.m.u) en appliquant des champs dans une large gamme (jusqu'à 5 T), et pour des températures allant de 2K à 400K. Ce dispositif était donc clairement le plus adapté à nos besoins. Les principaux éléments constitutifs d'un magnétomètre à SQUID sont :

- Une bobine supraconductrice permettant de créer un champ magnétique intense autour de l'échantillon ;
- Des bobines de détection permettant la détection du champ induit par l'échantillon ;
- Un SQUID couplé avec les bobines de détection via un transformateur de flux. C'est cette partie qui permet la mesure de l'aimantation.
- un système de contrôle de la température (cryogénie+chauffage)

Dans cette partie on s'attardera particulièrement sur le principe du SQUID proprement dit qui est à la base de ce type de magnétomètre. Pour comprendre le fonctionnement du SQUID, il est nécessaire de revenir à des considérations plus fondamentales

Quantification du flux dans une boucle supraconductrice

Considérons un matériau supraconducteur : pour des températures inférieures à la température critique, les électrons se groupent par deux de façon à former ce qu'on appelle les paires de Cooper. La cohérence d'un courant de paire de Cooper (*super-courant*) nous permet de le décrire par une fonction d'onde $\Psi(r) = \Psi_0 e^{i\phi(r)}$, ϕ étant la phase de la fonction d'onde. On peut relier le super-courant à la phase de l'onde associée aux paires de Cooper par l'équation :

$$I = \frac{2e\hbar}{m} \left(\vec{\nabla} \phi - \frac{2e\vec{A}}{\hbar} \right) \Psi_0^2 \quad (2.6)$$

où m est la masse de l'électron, e sa charge, \hbar la constante de Planck. Le second terme du membre de droite est lié à l'application d'un champ magnétique extérieur via le potentiel vecteur \vec{A} . En intégrant l'équation 2.6, on montre qu'un déphasage de l'onde peut être induit par le passage d'un super-courant, et par l'action d'un champ magnétique extérieur

$$\phi_A - \phi_B = \frac{m}{2e\hbar\Psi_0^2} \int_A^B I \cdot d\vec{l} + \frac{2e}{\hbar} \int_A^B \vec{A} \cdot d\vec{l} \quad (2.7)$$

Considérons maintenant un anneau supraconducteur. Le membre de droite de l'équation 2.7 peut être interprété comme le flux magnétique traversant la boucle supraconductrice, flux issu d'une part du champ magnétique extérieur, et d'autre part du passage

de super-courant dans la boucle supra. Dans le cas d'une boucle fermée de super-courant la cohérence de la fonction d'onde autour de la boucle impose une continuité de la phase modulo 2π , c'est à dire une quantification du flux traversant la boucle. La présence d'un champ magnétique extérieur, va donc induire le passage d'un super-courant tel que

$$\frac{m}{4e^2\Psi_0^2} \int_{boucle} I \cdot dl + \int_S \vec{B}_{ext} \cdot d\vec{S} = n \frac{h}{2e} = n\Phi_0 \quad (2.8)$$

où n un entier. La grandeur Φ_0 est généralement appelée quantum de flux et vaut $\Phi_0 = 2.07 \times 10^{-15} \text{Wb}$.

Jonction Josephson

On appelle jonction Josephson une très fine barrière isolante (non supraconductrice) reliant deux supraconducteurs. Brian D. Josephson a montré en 1962 [95] que dans une barrière isolante, la fonction d'onde du super-courant subit un déphasage $\Delta\phi$ défini par

$$I = I_c \sin(\Delta\phi) \quad (2.9)$$

De plus, on peut définir un courant critique I_C de la jonction en dessous duquel un super-courant peut circuler. Pour un super-courant supérieur à I_C , la jonction Josephson devient résistive, et il apparaît à ses bornes une tension.

Fonctionnement d'un SQUID DC

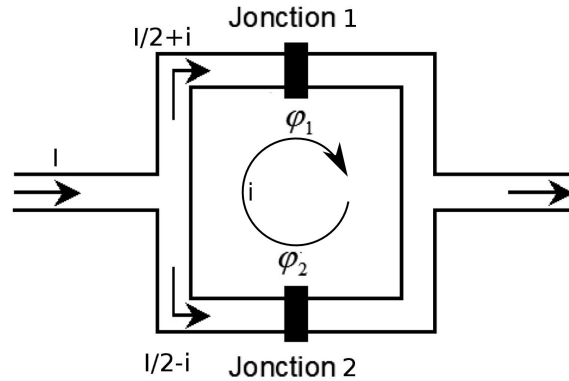


FIG. 2.17 : Schéma d'une boucle SQUID

Un SQUID DC est constitué d'un anneau supraconducteur coupé par deux jonctions Josephson de courant critique i_c (cf. fig. 2.17). En l'absence de champ extérieur, le courant I injecté dans la boucle se sépare également entre les deux branches de la boucle. Chaque jonction voit donc passer un courant $I/2$. Si maintenant, on applique un champ magnétique, un courant additionnel i va parcourir la boucle de sorte qu'une jonction

verra un courant $I/2 + i$ alors que l'autre verra $I/2 - i$. En posant ϕ_1 et ϕ_2 les déphasages respectifs aux bornes des jonctions 1 et 2, on peut écrire la quantification du flux traversant la boucle :

$$\phi_1 - \phi_2 = \Delta\phi = n\pi \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (2.10)$$

où Φ_0 est le quantum de flux et $\Delta\phi$ correspond au déphasage autour de la boucle. On pose maintenant $\delta = \phi_1 + \phi_2$. On a alors

$$I/2 + i = i_c \sin \phi_1 = i_c \sin(\Delta\phi + \delta) \quad (2.11)$$

$$I/2 - i = i_c \sin \phi_2 = i_c \sin(\Delta\phi - \delta) \quad (2.12)$$

Le courant injecté dans le SQUID peut maintenant s'écrire

$$I = 2i_c \cos \Delta\phi \sin \delta = 2i_c \sin \delta \cos \left(n\pi \frac{\Phi}{\Phi_0} \right) \quad (2.13)$$

L'équation 2.13 ne peut pas être satisfaite si $I > 2i_c \cos \left(n\pi \frac{\Phi}{\Phi_0} \right)$. Le courant $I_C = 2i_c \cos \left(n\pi \frac{\Phi}{\Phi_0} \right)$ correspond au passage du SQUID d'un état supraconducteur à un état résistif. I_C est appelé courant critique du SQUID. La mesure de ce courant critique permet de remonter au flux magnétique traversant le SQUID.

On peut voir l'oscillation du courant en fonction du champ magnétique traversant la boucle du SQUID comme le résultat des interférences quantiques des deux fonctions d'ondes associées aux courants de paires de Cooper dans les deux branches du SQUID.

Mise en œuvre

Dans la pratique, excepté dans le cas des micro-SQUID, le SQUID ne mesure pas directement le champ magnétique rayonné par l'échantillon. L'échantillon subit généralement une *extraction* à travers les bobines de détection, c'est à dire une translation verticale, qui induit l'apparition d'un courant d'induction dans les bobines de détection. Ces bobines sont couplées via un bobinage secondaire au SQUID. Ce système est généralement appelé *transformateur de flux*. Le SQUID proprement dit et sa chaîne d'acquisition mesurent alors le champ induit par le passage du courant dans les bobines secondaires.

Mesure de l'aimantation d'une couche mince par SQUID

Lorsqu'à une température donnée, on mesure l'aimantation d'un échantillon constitué d'une couche mince magnétique sur un substrat, on mesure les contributions suivantes :

- La contribution du substrat en général diamagnétique.
- La contribution ferromagnétique de la couche.
- Eventuellement la contribution paramagnétique d'ions magnétiques "*isolés*"

Pour remonter au signal magnétique lié à la couche mince, il faut s'affranchir de la contribution du substrat. Cette contribution dépend linéairement du champ et est indépendante de la température. On peut l'écrire

$$\overrightarrow{M}_{dia} = \chi_{dia} \overrightarrow{H}$$

où χ_{dia} est la susceptibilité diamagnétique, et \overrightarrow{H} le champ appliqué. χ_{dia} est une constante et peut être obtenue en mesurant l'aimantation d'un substrat sous un champ magnétique connu à une température quelconque. Pour un substrat de germanium, on trouve une pente négative de $-1.03 \times 10^{-10} \text{ e.m.u. / mg / Oe}$, ce qui, compte tenu de la densité du germanium correspond à $\chi_{dia} = -6.9 \times 10^{-6}$. Pour l'exploitation des données de SQUID, on pèse les échantillons ce qui permet de quantifier et de soustraire la contribution diamagnétique. Dans la figure 2.18, on a représenté un cycle d'aimantation brut, et après soustraction de la contribution diamagnétique. Comme on peut s'en douter, si à la température de mesure, la couche est purement ferromagnétique, et si on trace un cycle à des valeurs de champ permettant de saturer la couche, retirer la composante diamagnétique du substrat revient à soustraire la pente de la droite obtenue à fort champ (au dessus de la saturation de la couche)

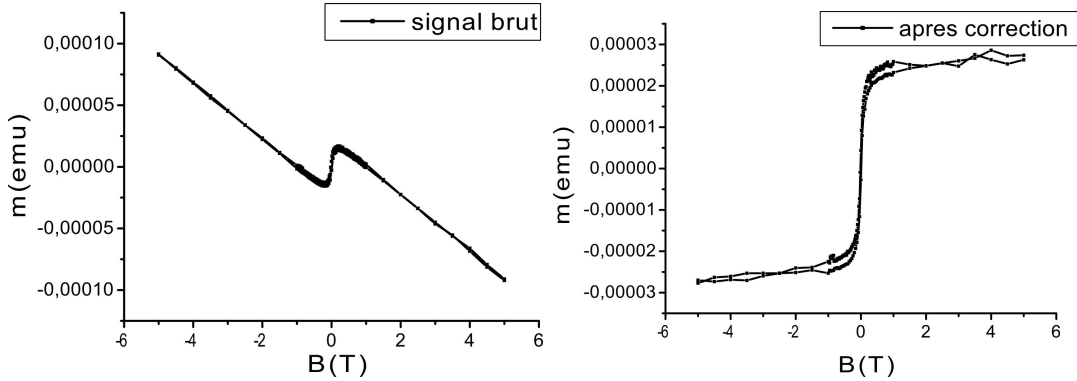


FIG. 2.18 : Cycle d'aimantation brut (a) et après soustraction de la contribution diamagnétique du substrat de germanium (b)

Chapitre 3

Etude des propriétés structurales des phases de GeMn épitaxiées

Nous avons vu dans le premier chapitre que pendant la croissance de couches de GeMn, la ségrégation du Mn avait généralement pour conséquence la formation de phases secondaires, principalement des précipités de Ge_3Mn_5 . Dans ce chapitre, on s'intéressera à la croissance de couches de GeMn par épitaxie par jets moléculaires. On s'attachera à définir la structure des films de GeMn, du point de vue cristallin, ainsi que du point de vue de l'homogénéité chimique.

Dans une première partie, la croissance et la structure de couches minces de l'alliage Ge_3Mn_5 épitaxiées sur la face (111) du germanium seront étudiées.

On se penchera ensuite sur le cas des couches de GeMn épitaxiées sur la face (001) et contenant des concentrations de Mn de l'ordre de 1 à 10%. L'épitaxie de ces couches conduit généralement à une démixion entre des phases riches et pauvres en manganèse. Les techniques de microscopie électronique en transmission, diffraction/diffusion de rayons X permettront d'étudier les caractéristiques morphologiques et cristallographiques des phases obtenues et en particulier leur évolution en fonction des paramètres de croissance (température de substrat et concentration en manganèse). La spectroscopie EXAFS nous renseignera sur l'environnement chimique des atomes de Mn dans les différentes phases riches en Mn, et l'évolution de cet environnement avec la température de croissance.

Les premiers stades de la croissance de l'une des phases, *les nanocolonnes* sera étudiée plus particulièrement. On montrera que la formation de ces nanocolonnes peut être interprétée comme la conséquence d'un phénomène de séparation de phases appelé décomposition spinodale.

3.1 Préparation des échantillons

Pour la majorité des échantillons de GeMn /Ge(001) étudiés dans ce travail, la procédure d'élaboration est la suivante. Les substrats de germanium utilisés sont des substrats commerciaux, *epi-ready*, c'est à dire ne nécessitant pas de préparation particulière autre

que la désoxydation pour réaliser la croissance. Ces substrats sont couverts d'une fine couche d'oxyde natif (~ 1 nm)

On introduit un substrat dans la chambre d'épitaxie, où il est dégazé à 200°C pendant au moins 20 minutes. Le cliché RHEED diffus observé est caractéristique de la couche amorphe d'oxyde de surface. L'oxyde natif est ensuite désorbé thermiquement vers 400°C . On observe alors au RHEED une surface monocristalline, de faible rugosité, et faiblement reconstruite 2×1 .

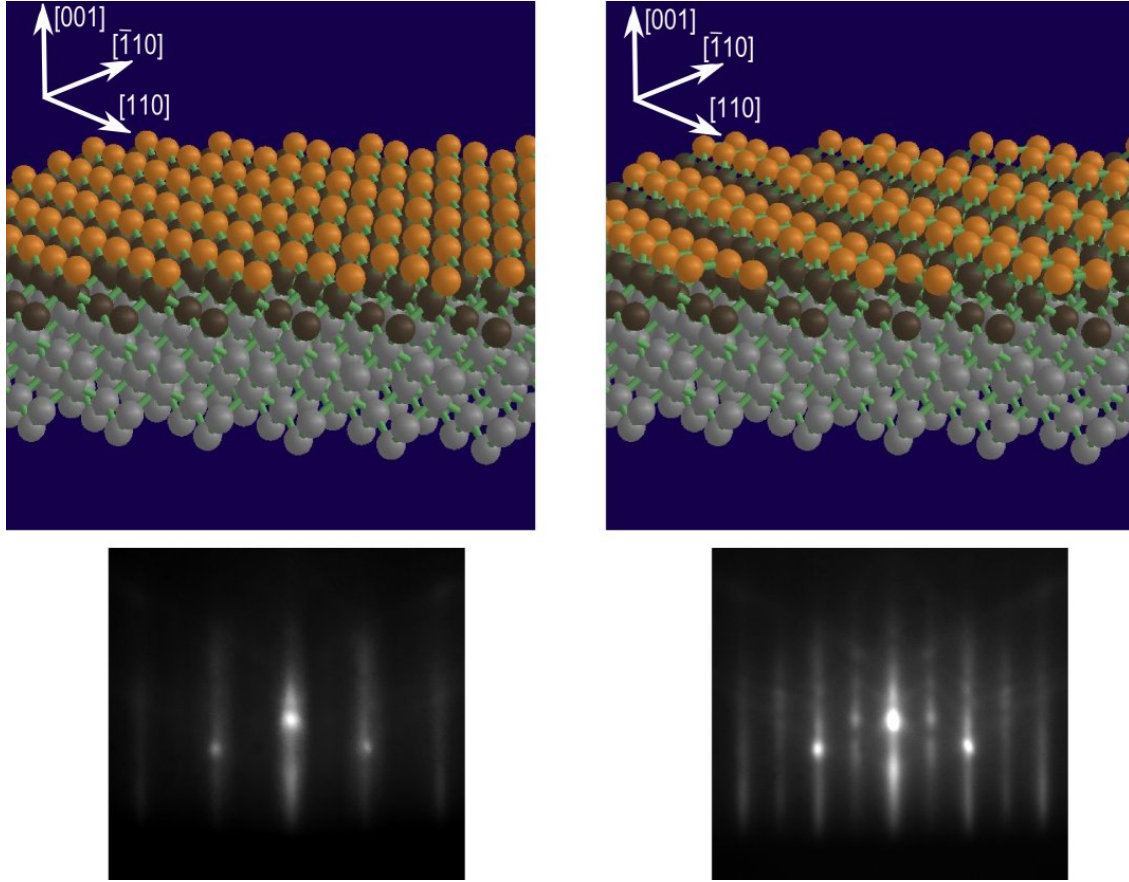


FIG. 3.1 : *Cristal de Ge(001) dont la surface n'est pas reconstruite (gauche) et reconstruite 2×1 (droite) et les clichés RHEED correspondants observés dans la direction $[110]$.*

Cette reconstruction de surface traduit une surstructure de l'arrangement périodique des premières monocouches d'atomes de germanium. Ces atomes de surface, du fait de leur liaisons pendantes, s'apparient, de telle sorte que dans l'une des directions $\langle 110 \rangle$ la période du réseau de surface est double (cf. fig.3.1). L'existence de plusieurs variants de cette reconstruction (selon $\langle 110 \rangle$ et $\langle \bar{1}10 \rangle$) justifie l'apparition de cette reconstruction dans ces deux directions. Dans l'espace réciproque, cette reconstruction se traduit par l'apparition de raies d'ordre $1/2$ sur le cliché RHEED

Une fois la surface désoxydée, on réalise le dépôt d'une couche tampon (buffer) de

germanium de quelques dizaines de nanomètres (40 nm en général), qui permet d'améliorer l'état de surface, notamment en encapsulant les impuretés résiduelles qui n'auraient pu être désorbées. Après un recuit rapide de la couche tampon qui permet de lisser la surface (5 min à 400°C), on obtient une surface bidimensionnelle, reconstruite 2×1 , présentant, au vu du RHEED, des terrasses larges devant la longueur de cohérence du faisceau d'électrons du RHEED (taches quasi ponctuelles le long des tiges de diffraction). C'est cette surface de référence qui servira de départ à la croissance de couches de GeMn sur $\text{Ge}(001)$.

Dans le cadre de l'étude du $\text{GeMn}/\text{Ge}(001)$ comme semiconducteur magnétique pour l'électronique de spin, et particulièrement pour l'injection de spin, il est important de minimiser le nombre de défauts, sources de diffusion de spin. On va donc chercher à optimiser la qualité cristalline des couches épitaxiées. Or des échantillons élaborés à des températures inférieures à 80°C s'amorphisent rapidement pendant la croissance. D'autre part, les échantillons élaborés à des températures supérieures à 200°C entraînent de façon systématique la formation de précipités. Pour conserver une bonne qualité cristalline des couches épitaxiées on s'intéressera principalement à des échantillons élaborés à des températures comprises entre 80°C et 200°C.

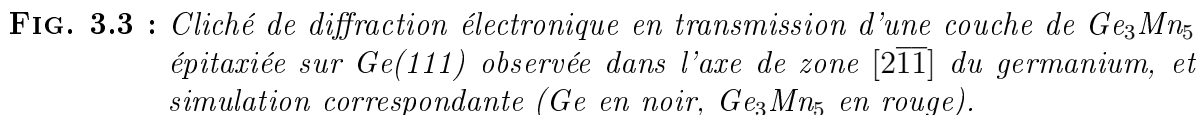
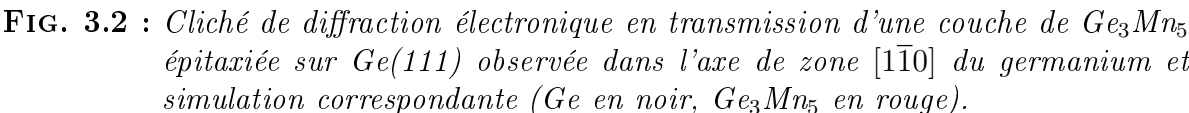
Pour l'étude du Ge_3Mn_5 , on pourra travailler à plus haute température, de façon à favoriser la formation de la phase stable.

3.2 Croissance d'une couche monocristalline de Ge_3Mn_5 sur $\text{Ge}(111)$

Dans la suite de ce manuscrit, on fera à plusieurs reprises référence à un échantillon de Ge_3Mn_5 monocristallin (échantillon GM201) épitaxié par codépôt de Ge et Mn sur la face (111) du germanium. Dans cette partie nous décrirons l'élaboration ainsi que les propriétés structurales de cette couche de référence.

La structure du Ge_3Mn_5 est connue depuis les années 1950 [30, 132]. Il a été montré par diffraction de rayons X que sa structure est hexagonale, ($\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) avec pour paramètres de maille $a = b = 7.17\text{\AA}$ et $c = 5.06\text{\AA}$. Pour épitaxier un matériau à structure hexagonale (Ge_3Mn_5) sur un matériau à structure cubique diamant (Ge), on utilise généralement la face (111) du matériau à structure cubique qui présente une symétrie hexagonale.

Pour réaliser la croissance de la couche de Ge_3Mn_5 , on est donc parti d'une surface de germanium(111), désoxydée, 2D et reconstruite 8×2 [164]. La procédure pour préparer cette surface est la même que celle décrite dans le cas du $\text{Ge}(001)$ dans la partie 3.1 (à l'exception des reconstructions de surface). Il a été montré par Zeng *et al* [193] qu'il est possible d'épitaxier une couche de Ge_3Mn_5 par épitaxie en phase solide sur la surface (111) du germanium. Dans ce procédé, le simple dépôt de Mn sur une surface de Ge permet après un recuit de former la phase Ge_3Mn_5 grâce à la forte interdiffusion du germanium et du manganèse. Le résultat ainsi obtenu est une couche cristalline dont l'axe c de la structure hexagonale de Ge_3Mn_5 est parallèle à la direction [111] du



Dans notre cas, on a préféré une technique de codépôt de Ge et Mn dans la stœchiométrie Mn_5Ge_3 , pour permettre une croissance de plusieurs dizaines de nanomètres à une température de 250°C . Les clichés RHEED nous montrent que l'on garde une parfaite cristallinité de la surface, et que la symétrie 6 du cristal est conservée. On observe

3.3 Croissance *basse température* ($T_g < 130^\circ\text{C}$) sur Ge(001)

également une relaxation du paramètre de maille (diminution de l'ordre de 4% de la distance entre les tiges de diffraction), sans la moindre rugosification de la surface.

Sur les figures 3.2 et 3.3, on a représenté les clichés de diffraction électronique réalisés dans un microscope électronique à transmission dans les axes de zones $[\bar{1}\bar{1}0]$ et $[2\bar{1}\bar{1}]$ du germanium. Les clichés observés correspondent strictement à ceux d'une couche monocristalline de Ge_3Mn_5 sur germanium, dont la relation d'épitaxie est la même que celle définie par Zeng [193] pour l'épitaxie en phase solide. De plus, on voit que dans la direction $[01\bar{1}]$ du germanium, les taches caractéristiques de Ge et Ge_3Mn_5 sont proches mais ne coïncident pas. La structure cristalline du Ge_3Mn_5 n'est donc pas contrainte sur celle du germanium mais bien relaxée. Cette relaxation des contraintes est également visible sur des clichés de microscopie électronique en transmission où une structure périodique apparaît à l'interface, correspondant à un réseau de dislocations à l'interface $\text{Ge}_3\text{Mn}_5/\text{Ge}$ (fig 3.4).

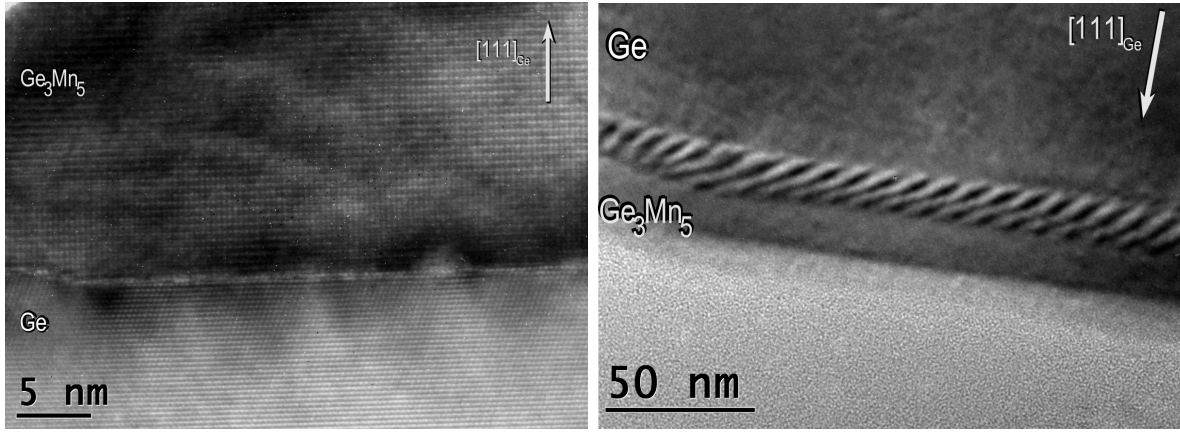


FIG. 3.4 : *Cliché de microscopie électronique haute résolution d'une couche de Ge_3Mn_5 épitaxiée sur Ge(111) observée dans l'axe de zone $[\bar{1}\bar{1}0]$ du germanium. Cliché à faible résolution faisant apparaître un réseau de dislocations à l'interface*

Cet échantillon de Ge_3Mn_5 servira de référence dans ce qui suivra, aussi bien pour ce qui est de l'analyse des spectres EXAFS que pour l'étude des propriétés magnétiques des couches épitaxiées sur Ge(001). Cependant, nous n'irons pas plus loin dans l'étude de la croissance sur la face (111) du germanium. Tous les échantillons présentés dans la suite de ce chapitre ont été exclusivement élaborés sur la face (001) du germanium.

3.3 Croissance *basse température* ($T_g < 130^\circ\text{C}$) sur Ge(001)

Dans le système Germanium-Manganèse en épitaxie par jets moléculaires, nous allons montrer que la température du substrat pendant la croissance joue un rôle primordial.

On va d'abord s'intéresser à l'élaboration d'échantillons à relativement basse température, *ie* comprise entre 80°C et 130 °C.

3.3.1 Structure cristalline des couches de GeMn élaborées à basse température

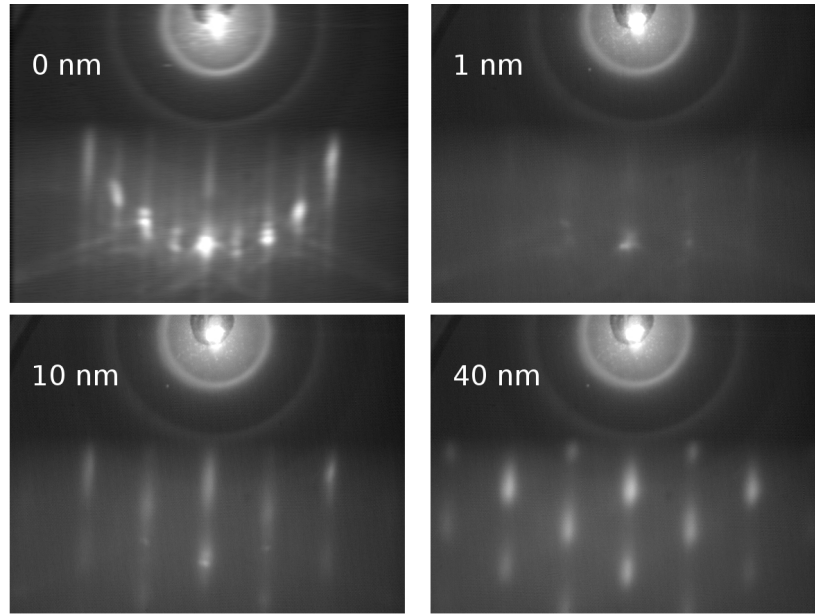


FIG. 3.5 : *Evolution des clichés RHEED réalisés pendant la croissance d'une couche de GeMn élaborée à 80°C contenant 10 % de manganèse (azimuth [110])*

L'observation des clichés RHEED dans le régime de croissance considéré (fig. 3.5) nous indique que la couche épitaxiée est monocristalline et parfaitement cohérente avec le substrat. Pendant la croissance des premiers nanomètres (~ 5 nm), le diagramme RHEED est très diffus et non reconstruit; ce phénomène sera discuté dans la partie 3.5.1. Pour les épaisseurs supérieures à 5 nm, on observe un cliché dont la distance entre les raies est la même que pour le germanium, traduisant une bonne relation d'épitaxie avec la couche tampon. De plus, le cliché est faiblement reconstruit 2×1 ce qui traduit une bonne qualité cristalline de la surface, et la conservation de la périodicité de la maille de surface, ce qui peut suggérer la conservation des dimères Ge-Ge en surface, malgré la présence de Mn. On observe également une augmentation de la rugosité avec l'épaisseur déposée ce qui est un phénomène connu pour l'épitaxie du germanium dans cette gamme de température [35, 180].

Le caractère monocristallin des couches épitaxiées peut être confirmé par des mesures de diffraction de rayons X. Sur la figure 3.6, on a représenté une courbe de diffraction réalisée en configuration $\theta - 2\theta$ sur un diffractomètre haute résolution de laboratoire. Sur cette courbe, on voit très nettement la raie (004) du germanium à l'angle $2\theta = 65.9^\circ$ (ce qui correspond à un paramètre de maille de 5.67\AA pour la raie $K\alpha$ du cuivre). La

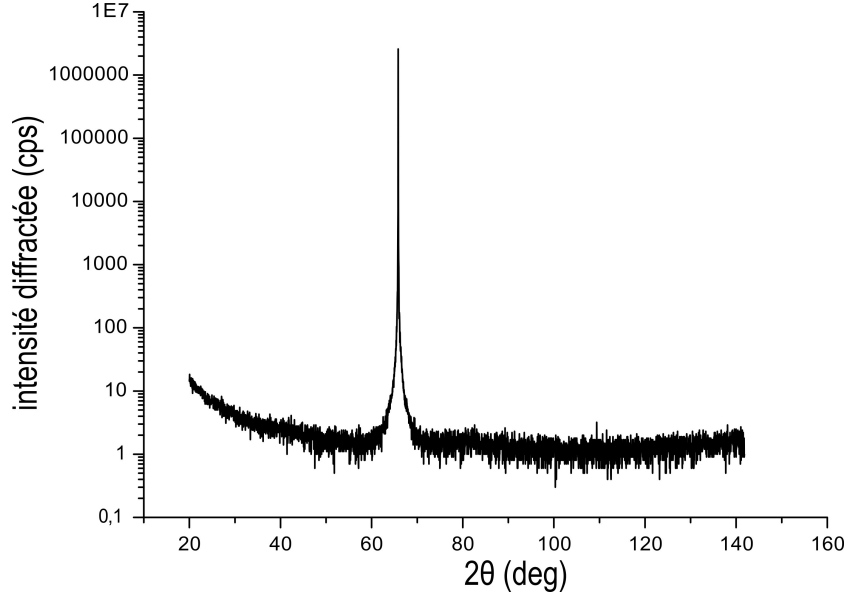


FIG. 3.6 : *Courbe de diffraction $\theta - 2\theta$ d'une couche de GeMn élaborée à 100°C et contenant 6% de manganèse.*

très grande dynamique (de l'ordre de 10^7) du détecteur permet d'exclure la présence de phases cristallines secondaires dans les couches de GeMn élaborées à basse température.

La diffraction RHEED (en surface) et la diffraction de rayons X (en volume) réalisées sur des échantillons contenant jusqu'à 10% de Mn nous permettent d'affirmer que l'épitaxie par jets moléculaires à basse température de couches de GeMn permet d'incorporer au moins jusqu'à 10% de Mn dans les films, sans en modifier la structure cristalline.

3.3.2 Structuration chimique des couches de GeMn élaborées à basse température

Contrairement aux techniques de diffraction précédentes, la microscope électronique nous a permis de mettre en évidence une nanostructuration des couches de GeMn.

La figure 3.7 représente des clichés en vues transverse et plane d'un échantillon de GeMn élaboré à 100°C et contenant 11.3% de manganèse. On y voit dans le volume des couches de GeMn la formation d'inhomogénéités de type colonnaire. L'axe de ces colonnes est orienté dans la direction $[001]$ qui est la direction de croissance. Leur diamètre est de l'ordre de 3 nm et la distance entre colonnes voisines est de 5 à 10 nm. Dans la suite de ce manuscrit, nous ferons référence à ces objets par le terme "*nanocolonnes*". La plupart de ces nanocolonnes sont continues et traversent intégralement la couche. Des clichés haute résolution (cf. fig. 3.8) ne permettent pas de mettre en évidence de quelques défauts structuraux dans les nanocolonnes. Comme en diffraction, on observe ici encore le parfait caractère cristallin de la matrice comme des colonnes

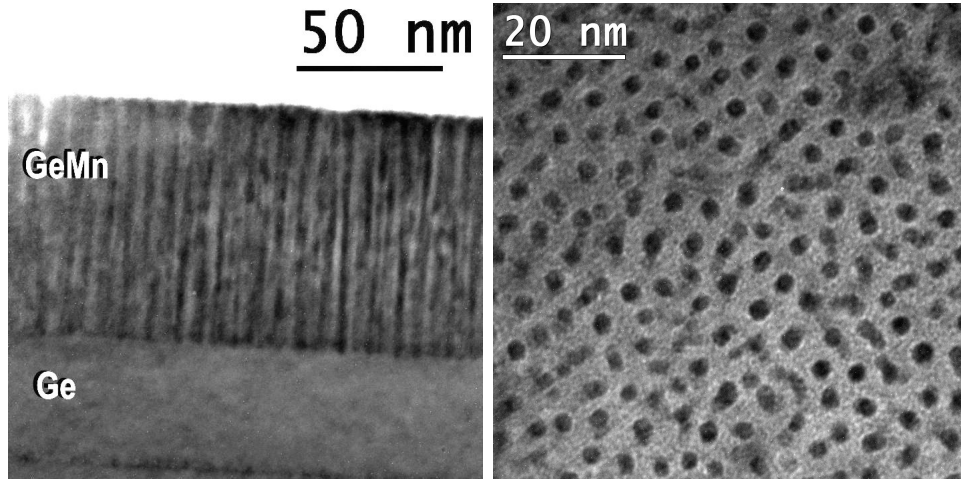


FIG. 3.7 : *Clichés de microscopie en vue transverse (à gauche) et en vue plane (à droite) d'un échantillon de $Ge_{0.89}Mn_{0.11}$ épitaxié sur $Ge(001)$ à $100^{\circ}C$. Les axes de zones sont $[110]$ pour la vue transverse et $[001]$ pour la vue plane*

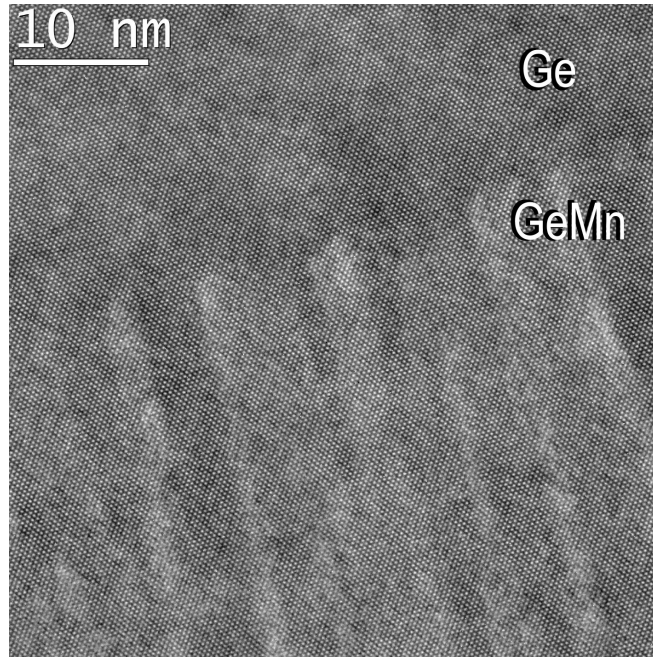


FIG. 3.8 : *Cliché de microscopie électronique haute résolution en vue transverse d'un échantillon de $Ge_{0.94}Mn_{0.06}$. Axe de zone $[110]$*

Nanocolonnes en imagerie filtrée

Pour connaître la nature de ces colonnes, il est nécessaire de réaliser une analyse chimique à l'échelle nanométrique des échantillons. On a pour cela utilisé la technique d'imagerie filtrée en énergie (EFTEM) détaillée dans la partie 2.2.6. On a effectué une série de clichés pour des énergies proches du seuil d'absorption $L_{2,3}$ du Mn ($L_3=639eV$

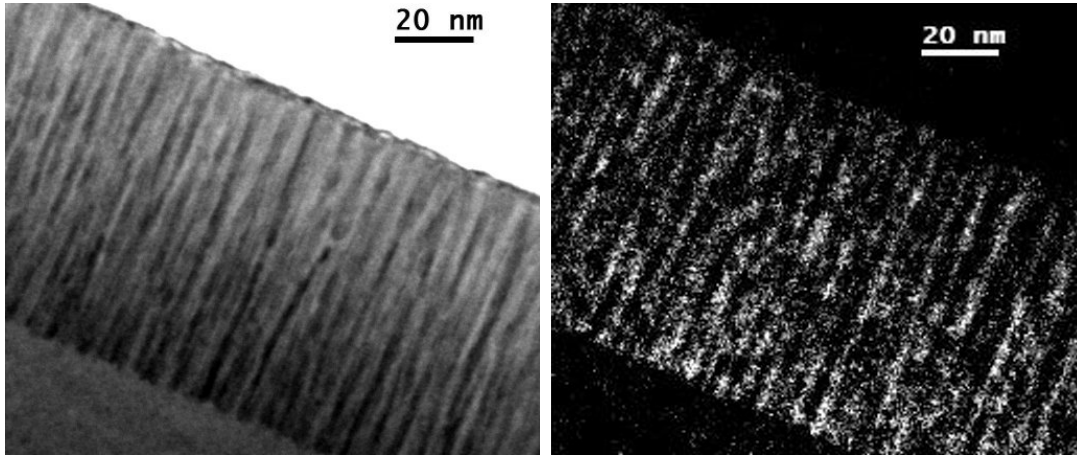


FIG. 3.9 : *Clichés de microscopie électronique en vue transverse d'un échantillon de $\text{Ge}_{0.89}\text{Mn}_{0.11}$ en filtrant les électrons du pic élastique (Zero loss) à gauche. A droite, cartographie du Mn associée obtenue à partir d'images filtrées en énergie au voisinage du seuil L du Mn (EFTM). Axe de zone [110]*

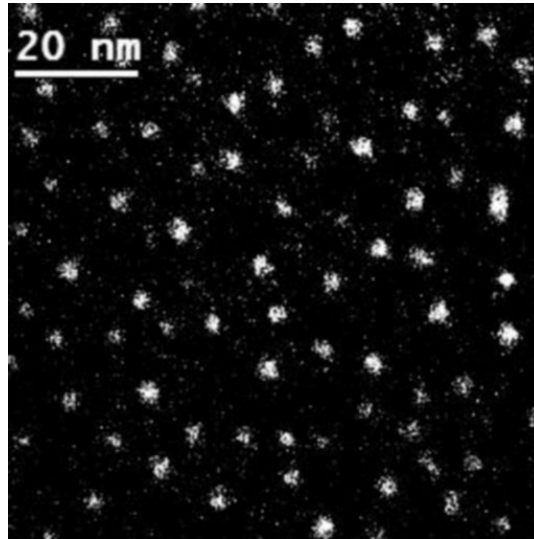


FIG. 3.10 : *Cartographie du Mn en vue plane d'un échantillon de $\text{Ge}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}$ élaboré à 130°C . Cette cartographie est obtenue à partir d'une série de 16 clichés EFTM réalisés pour des pertes d'énergie comprises entre 500 et 725 eV, le seuil $L_{2,3}$ du Mn étant à 650 eV. On peut de ces clichés extraire du fond continu le signal caractéristique du Mn représenté ici.*

et $L_2=650\text{eV}$). Après calcul et extraction du fond continu, on obtient au seuil du Mn le signal lié à la présence du Mn. On peut ainsi dresser une cartographie de l'élément Mn dans la couche de GeMn représenté sur les figures 3.9 et 3.10. De cette cartographie, il ressort que le manganèse se trouve presque exclusivement dans les nanocolonnes. On a donc un système constitué de nanocolonnes riches en Mn noyées dans une matrice

de germanium quasi-pur. Cependant, il est assez difficile de quantifier la concentration de manganèse dans la matrice et dans les colonnes. En effet, dans une vue transverse, du fait de l'épaisseur de l'échantillon ($\sim 10 - 100$ nm) le faisceau électronique traverse non seulement la nanocolonne, mais aussi une grande quantité de germanium située devant et derrière la nanocolonne. Il arrive également que le faisceau traverse plusieurs nanocolonnes. D'autre part, que ce soit en vue plane ou transverse, la faible extension des nanocolonnes nécessite pour faire de la quantification de pouvoir faire des spectres EELS avec une sonde dont la taille est inférieure à celle de l'objet sondé, 3 nm dans notre cas, tout en conservant une intensité du faisceau électronique importante.

Bien que la quantification directe du Mn dans les colonnes ne soit pas facile à mettre en œuvre, on peut en avoir un ordre de grandeur en quantifiant le Mn contenu dans la matrice. En vue plane, le signal du Mn dans la matrice est inférieur au seuil de détection. Compte tenu de la résolution instrumentale, on peut estimer que la concentration de Mn dans la matrice est inférieure à 1%. Connaissant la concentration moyenne de Mn dans le film et le volume occupé par les nanocolonnes (dédit des clichés en vue plane), il est possible de remonter à la concentration moyenne dans les colonnes. En première approximation sur l'échantillon représenté fig. 3.10, qui contient 6% de Mn, on obtient une concentration dans les colonnes comprises entre 32% et 37.5%

3.3.3 Influence de la concentration en manganèse sur la croissance des nanocolonnes

Pour étudier l'influence de la concentration de Mn sur la croissance des nanocolonnes de GeMn, on a élaboré cinq échantillons contenant entre 1% et 11% de Mn à une température de 100°C. La microscopie en vue plane sur ces échantillons a montré que dans toute la gamme de concentrations considérée, on obtient de façon systématique la ségrégation du manganèse sous forme de nanocolonnes enrichies en Mn entourées d'une matrice de Ge quasi pur. On a récapitulé dans le tableau 3.1 les conditions de croissance, les tailles et les densités des nanocolonnes obtenues pour ces cinq échantillons.

Echantillon	Température de croissance (°C)	Concentration (%)	Densité de colonnes (μm^{-2})	Diamètre moyen des colonnes (nm)	Ecart type au diamètre moyen (nm)
GM132	100	1.3	13000	1.81	0.16
GM131	100	2.3	18500	1.91	0.26
GM129	100	4.1	30000	1.87	0.16
GM139	100	7	36000	2.24	0.28
GM154	100	11.3	32500	2.70	0.42

TAB. 3.1 : *Evolution de la taille et densité des nanocolonnes de GeMn élaborées à 100°C avec la concentration de Mn*

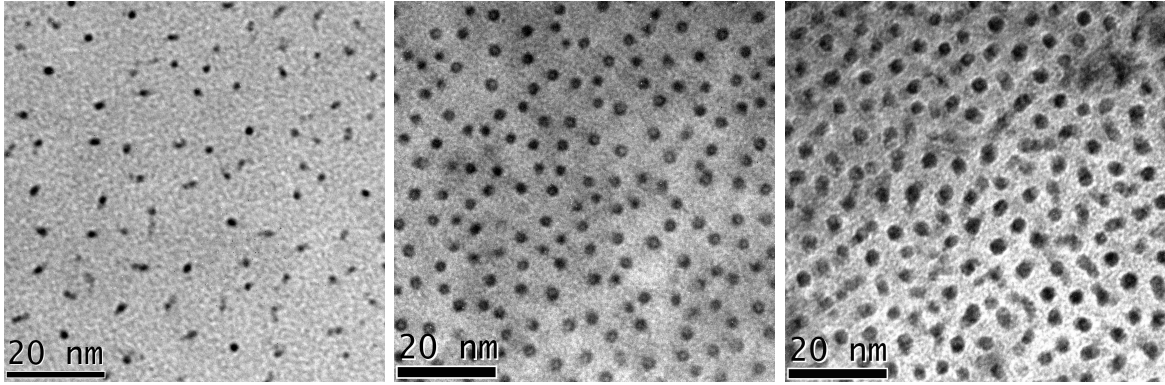


FIG. 3.11 : *Clichés de microscopie en vue plane d'échantillons contenant de gauche à droite respectivement 1.3%, 4.1% et 11.3% de Mn et élaborés à 100° C. (axe de zone [001])*

Sur la figure 3.11, on a représenté à titre d'exemple des clichés en vue plane des échantillons GM132, GM129, et GM154 contenant respectivement 1.3, 4.1 et 11.3 % de Mn. Ces clichés illustrent l'influence de la concentration en manganèse sur la structure des films. Pour de faibles concentrations ($< 4\%$) on observe avec l'augmentation de la quantité de manganèse une augmentation de la densité de colonnes alors que la taille des colonnes reste relativement constante. Cependant, pour des concentrations supérieures à 4% la densité ne change que peu avec la concentration, alors que le diamètre des colonnes augmente de façon significative (fig. 3.11 et 3.12). De plus, si l'on trace le volume occupé par les colonnes en fonction de la concentration en manganèse (fig. 3.12 (c)), on observe pour des concentration inférieures à 7 % une variation quasi-linéaire. Cela irait dans le sens d'une incorporation totale du manganèse dans les colonnes avec une concentration fixe. Si l'on considère la droite passant par les quatre premiers points, cela correspondrait à une concentration de Mn dans les colonnes de l'ordre de 50%. Cependant, pour l'échantillon GM154 qui contient 11.3% de Mn, on observe un écart important à la fonction linéaire tracée sur la figure 3.12(c). Cet écart peut s'expliquer par une modification du mécanisme d'incorporation qui se traduit soit par l'incorporation de Mn dans la matrice de germanium, soit par l'augmentation de la concentration en Mn dans les colonnes.

3.3.4 Structure des nanocolonnes et ordre cristallin

Pour les cinq échantillons élaborés à basse température, nous n'avons pu mettre en évidence, sur les clichés de microscopie en haute résolution (HRTEM) en vue plane, aucune modification de la structure cristalline du germanium à l'intérieur des nanocolonnes ni la présence de défauts cristallins à l'interface (fig. 3.13).

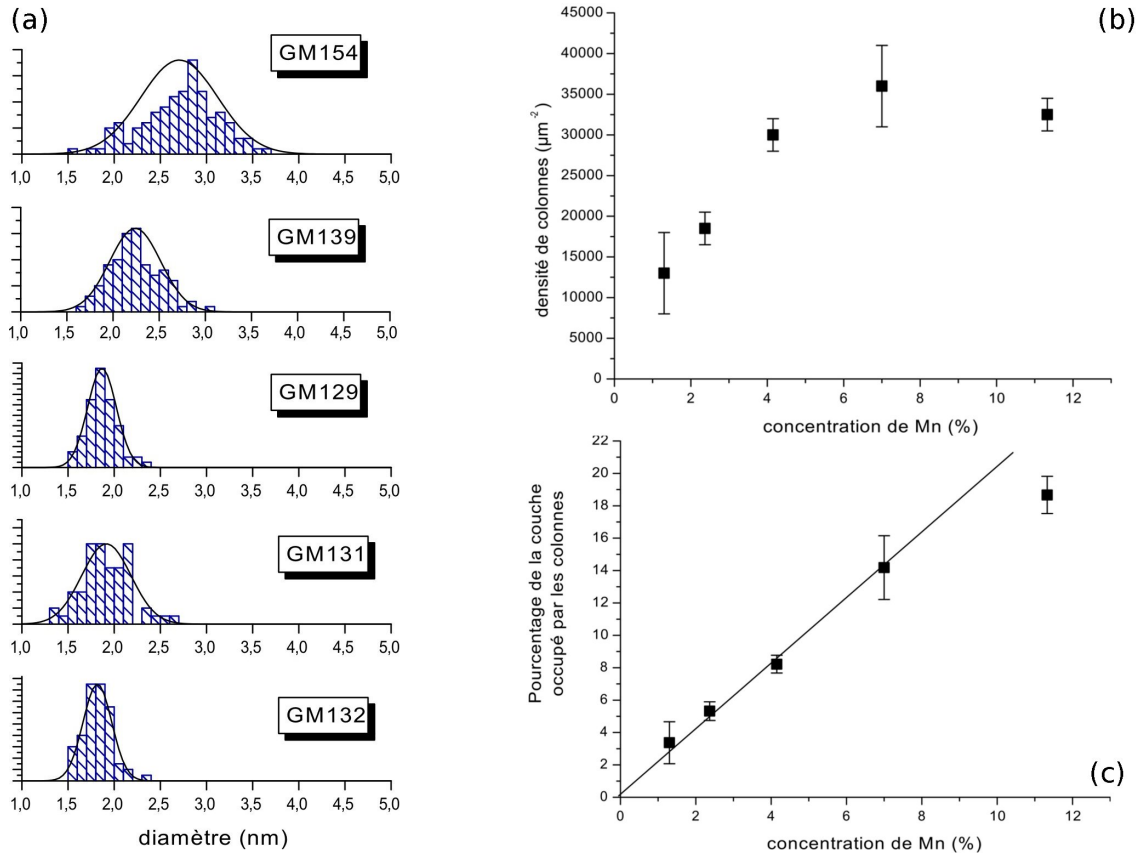


FIG. 3.12 : *Evolution de la morphologie des nanocolonnes élaborées à basse température avec la concentration de manganèse : (a) distribution de diamètres des nanocolonnes, (b) évolution de la densité des nanocolonnes, et (c) évolution de la fraction du volume de la couche occupée par les nanocolonnes.*

Etude des nanocolonnes en spectroscopie EXAFS

Pour déterminer l'environnement chimique moyen des atomes de Mn dans les nanocolonnes, nous avons réalisé des mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X.

Nous avons fait sur la ligne BM08 de l'ESRF¹ l'acquisition du spectre d'absorption de rayons X au seuil K du Mn (6539eV) d'un échantillon réalisé à basse température (100°C) et contenant 6% de manganèse (échantillon GM147). On a représenté en figure 3.14 le spectre $k\chi(k)$ dans l'espace des k (a) et sa transformée de Fourier (b). Dans la FFT, on ne voit quasiment qu'une seule contribution qui nous renseigne sur la distance des atomes de Mn à leur premiers voisins. Aucune contribution pour des R plus grands (seconds, troisièmes, ... voisins), caractéristique des couches de coordination suivante n'est observable, ce qui indique l'absence d'ordre à longue distance. On peut en

¹Ces expériences ont été réalisées en collaboration avec F. d'Acapito et M. Rovezzi, *CNR-INFM-OGG GILDA CRG*

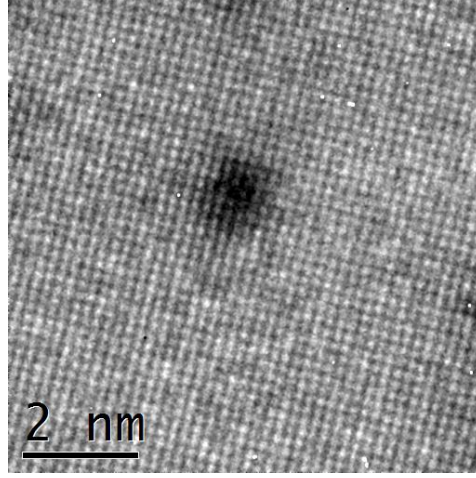


FIG. 3.13 : Cliché de microscopie électronique en vue plane haute résolution d'une nanocolonne élaborées à 100°C dans un échantillon contenant 1% de Mn. (axe de zone $[001]$)

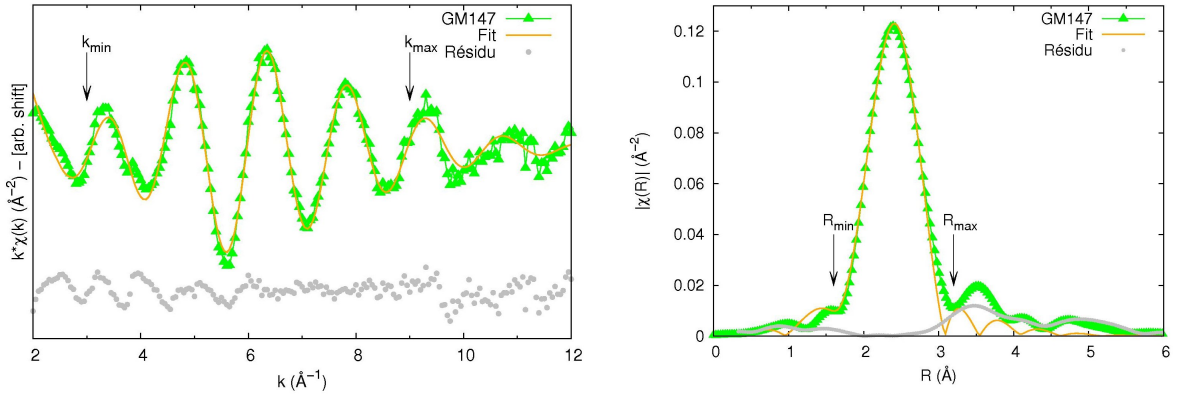


FIG. 3.14 : (a) Spectre EXAFS de l'échantillon GM147, et fit substitutionnel associé. (b) Transformée de Fourier du spectre EXAFS et du fit ; k_{\min} , k_{\max} , R_{\min} et R_{\max} correspondent aux bornes de la fenêtre utilisée pour le fit.

déduire que la structure cristalline au voisinage du manganèse est fortement perturbée. Des spectres très similaires, où seule la première couche de coordination est visible ont déjà été observés dans le cas du germanium amorphe [47]. Ainsi, malgré la structure cristalline qui reste celle du germanium, l'environnement chimique des atomes de Mn est très désordonné. On a comparé le spectre de notre échantillon à celui d'une couche de germanium-manganèse "dilué", *i.e.* contenant de l'ordre de 0.1% de Mn ainsi qu'un échantillon intermédiaire (1%) et élaborés dans des conditions de température similaires. Dans le tableau 3.2, on a reporté les résultats du fit de ces trois échantillons avec un modèle de Mn en substitution dans un cristal de germanium.

Dans les trois cas, on observe des comportements assez similaires : le coefficient de

Echantillon	Concentration (%)	Distance Mn-Ge(Å±0.01)	Coordinance (±0.1)	Debye-Waller (±0.003Å ⁻²)
GM209	0.1%	2.49	4.2	0.012
GM202	1%	2.48	4.2	0.013
GM147	6%	2.47	3.9	0.013

TAB. 3.2 : *Résultats d'un fit substitutionnel du spectre EXAFS pour des échantillons élaborés à basse température ; pour un substitutionnel pur, on s'attend à une distance de 2.45 Å et une coordinnence de 4.*

Debye-Waller est relativement important ce qui traduit un désordre structural important (ce qui est cohérent avec l'absence de couche de coordination autre que la première). D'autre part, les coordinnences sont proches de 4 dans les trois cas, ce qui est l'environnement d'un atome de germanium dans son cristal, et les distances aux premiers voisins sont très proches des distances mesurées dans le germanium (2.45Å pour un cristal de germanium). On voit donc que la croissance à basse température entraîne une incorporation du Mn dans des sites comparables à des sites substitutionnels, mais dont l'environnement chimique au delà des premiers voisins est fortement perturbé.

3.4 Effet de la température du substrat sur la croissance des nanocolonnes

On a vu dans la partie 1.4.1 que dans la gamme de concentrations étudiée ici (1-13%) il n'existe pas de phase stable de l'alliage binaire GeMn. Même la phase contenue dans les colonnes, en supposant qu'elle contienne 50% de Mn, est encore du point de vue de la thermodynamique une phase métastable.

Par conséquent, en fournissant suffisamment d'énergie thermique au système, il doit être possible de synthétiser non plus des colonnes riches en manganèse mais les phases les plus stables du diagramme de phase à savoir Ge₈Mn₁₁[140, 183] ou Ge₃Mn₅[132, 14]. Un recuit à haute température permet cette transition, ce qui sera l'objet de la partie 3.6. L'augmentation de la température de croissance va également dans ce sens.

Dans cette partie, on va voir qu'en effet, pour des températures de croissance élevées (> 180°C) le système précipite pour former des phases plus stables.

Cependant, pour des températures intermédiaires (comprises entre 130 °C et 180°C), on n'observe pas au RHEED de différence notable avec la croissance basse température. La couche semble toujours monocristalline et en épitaxie avec le substrat. Les clichés de microscopie d'échantillons élaborés à 150°C confirment encore la bonne cristallinité des films ainsi que la présence de nanocolonnes riches en Mn.

La diffusion aux petits angles de rayons X en incidence rasante (GISAXS)² permet

²Cette expérience a été réalisée sur la ligne ID01 de l'ESRF, en collaboration avec V. Favre-Nicolin (UJF) Dina Carbone (ESRF/ID01) et T.H. Metzger (ESRF/ID01)

également de confirmer la présence de ces nanostructures enterrées.

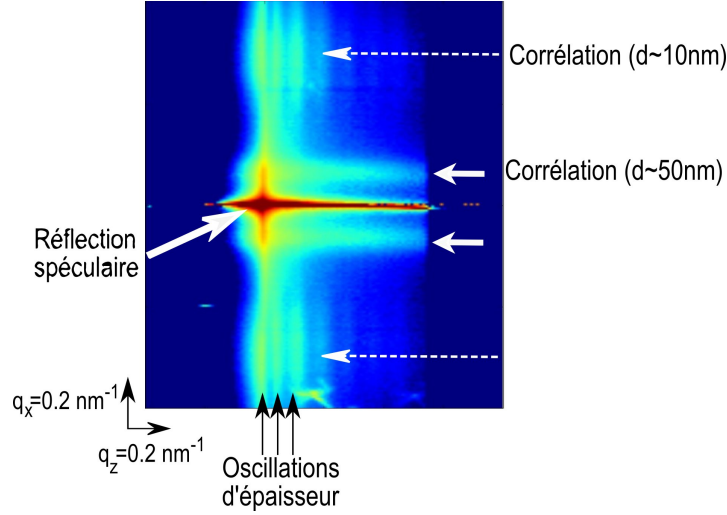


FIG. 3.15 : Cliché GISAXS de l'échantillon GM173 contenant des colonnes dont le diamètre moyen est de 5 nm et la densité de $8100 \mu\text{m}^{-2}$.

Sur ce cliché GISAXS, on peut relever plusieurs contributions qui s'ajoutent à la réflexion spéculaire.

- Une contribution à grand Q_x liée à une corrélation spatiale entre des objets diffusant. Cette corrélation correspond à une distance de 10 nm, ce qui est de l'ordre de grandeur de la distance moyenne entre les nanocolonnes. On observe sur ces pics de corrélation une oscillation selon Q_z liée à l'épaisseur finie de la couche (60 nm).
- On observe également une deuxième paire de pics de corrélation correspondant à une distance de l'ordre de 50 nm. Cette distance ne peut être attribuée à aucune distance caractéristique liée à la présence des nanocolonnes dans l'échantillon. Les micrographies TEM n'ont permis de mettre en évidence aucune corrélation à de si grandes distances. Cependant, la grande extension de ces tiges de corrélations selon Q_z laisse penser qu'il peut s'agir d'une contribution liée à la surface de l'échantillon. Pour vérifier cette hypothèse, on a réalisé une image de la surface par microscopie à force atomique (AFM). Cette surface présente une rugosité importante comme on l'a déjà déduit des clichés RHEED. L'amplitude de cette rugosité est de l'ordre du nanomètre, et la distance caractéristique entre les "îlots" sur la surface est assez piquée. Dans l'espace de Fourier correspondant, on observe un anneau assez bien défini correspondant à la corrélation entre les îlots. Cet anneau a un rayon qui correspond à une distance de corrélation d'environ 30 nm. On peut donc raisonnablement penser que la rugosité de la surface est responsable de la présence des tiges de corrélation observée à petit Q_x en GISAXS.

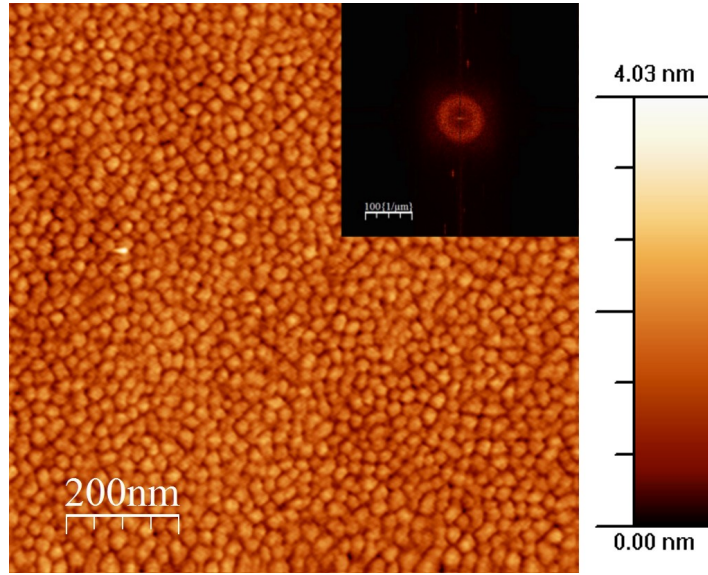


FIG. 3.16 : Image AFM de la surface d'une couche de GeMn. L'amplitude de la rugosité est de l'ordre de 1 nm. La FFT (en insert) met en évidence un anneau correspondant à la corrélation entre les "îlots" sur la surface de l'ordre de 30 nm

3.4.1 Influence de la concentration de Mn sur la croissance haute température ($T_g=150^\circ\text{C}$) de nanocolonnes

Pour comprendre l'effet de la température sur la croissance des nanocolonnes, on a réalisé la même étude en concentration que dans la partie 3.3.3, mais avec une température de croissance plus élevée. Pour conserver une structure colonnaire, il a cependant fallu choisir une température qui ne permette pas la formation des précipités de Ge_3Mn_5 qui seront étudiés dans la partie 3.4.3. On a donc fixé la température de cette étude à 150°C .

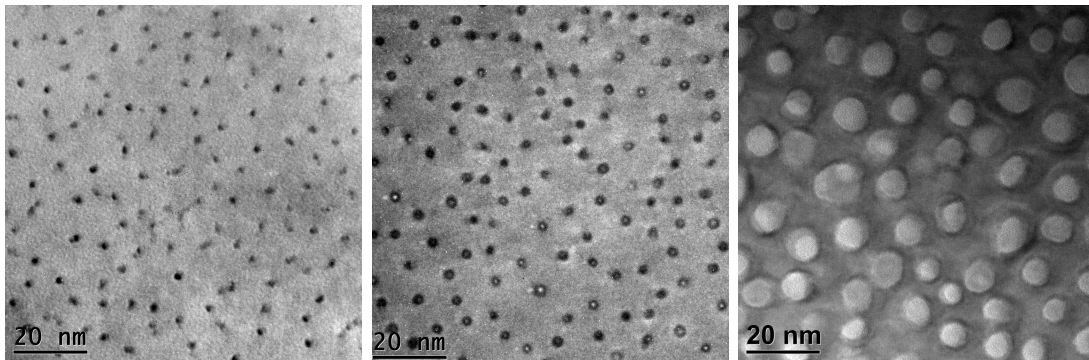


FIG. 3.17 : Clichés de microscopie électronique en transmission en vue plane de colonnes élaborées à 150°C dans des échantillons contenant respectivement 1.3%, 4.1% et 11.3% de Mn.

Comme l'attestent les clichés de microscopie électronique en transmission de la figure 3.17, la structure colonnaire est conservée. Pourtant, l'évolution de la taille et de la densité des colonnes riches en manganèse est très différente de celle observée pour la croissance basse température (cf. partie 3.3.3). On a récapitulé les conditions de croissances et les propriétés morphologiques des échantillons étudiés dans le tableau 3.3 ainsi que dans la figure 3.18.

Echantillon	Température de croissance (°C)	Concentration (%)	Densité de colonnes (μm^{-2})	Diamètre moyen des colonnes (nm)	Ecart type au diamètre moyen (nm)
GM156	150	1.3	17500	1.91	0.24
GM138	150	2.3	11500	2.54	0.27
GM141	150	4.1	12000	3.18	0.59
GM173	150	7	8100	5.17	0.96
GM169	150	11.3	6600	6.15	1.33

TAB. 3.3 : *Évolution de la taille et densité des films de GeMn élaborés à 150°C avec la concentration de Mn*

Si pour les basses températures (100°C) et dans le régime des faibles concentrations ($<4\%$), la concentration en manganèse influe principalement sur la densité des colonnes, on voit que dans le régime de croissance “*haute température*” (150°C), la densité de colonnes est relativement faible ($\sim 10000\mu\text{m}^{-2}$) et la taille des nanocolonnes dépend fortement de la concentration. Plus précisément, l'augmentation de la quantité de manganèse induit une augmentation du diamètre moyen des nanocolonnes ainsi qu'un fort élargissement de la distribution de tailles de ces nanocolonnes.

De même qu'à plus basse température, on observe à forte concentration une diminution du rapport entre le volume occupé par les nanocolonnes et la concentration moyenne de Mn, ce qui correspond à une augmentation locale de la concentration dans les colonnes ou dans la matrice.

Pour quantifier la concentration locale de Mn dans la matrice ainsi que dans les colonnes, on a réalisé des spectres EELS sur un échantillon préparé en vue plane avec une sonde de taille nanométrique ($\sim 2\text{\AA}$). 42 spectres ont été mesurés pour des points distants de 0.35 nm. Ces mesures ont été réalisées en mode STEM sur le microscope FEI-TITAN® équipé d'un correcteur sonde.

On a représenté une partie de ces spectres ainsi que la zone sur laquelle a été réalisée la mesure sur la figure 3.19.

Pour chaque spectre, on peut, après soustraction du fond continu aux seuils du manganèse et du germanium, mesurer le signal caractéristique de chacun des deux éléments et ainsi remonter à la densité surfacique d'atomes de chacune des espèces (cf fig.3.20 (a) et (b)).

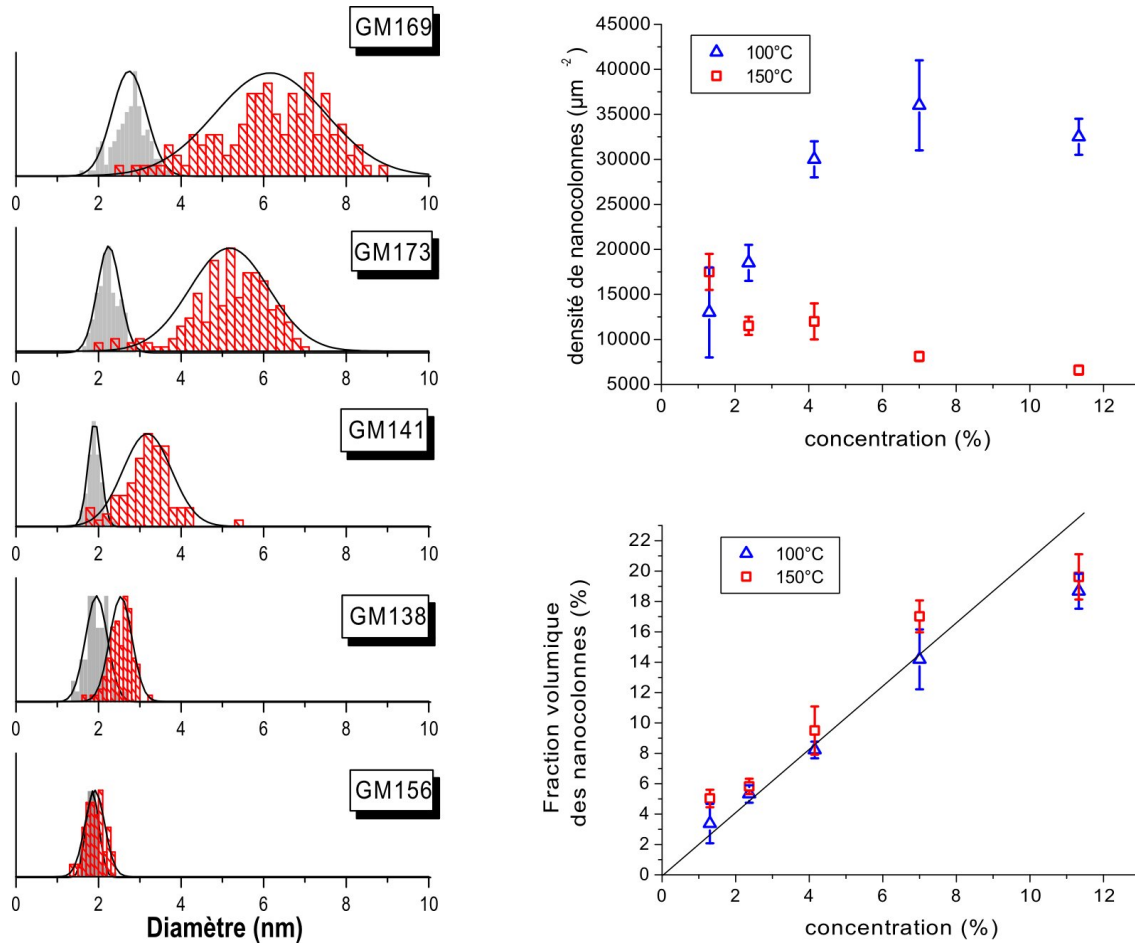


FIG. 3.18 : *Évolution des propriétés morphologiques des nanocolonnes avec la concentration pour une température de croissance de $T_g = 150^\circ\text{C}$. (a) Évolution de la distribution de diamètres des nanocolonnes (la distribution grisée correspond à celle étudiée précédemment pour $T_g = 100^\circ\text{C}$); (b) Evolution de la densité de colonnes et (c) de la fraction du volume occupée par les colonnes dans le film.*

Il est alors possible de remonter à la variation de concentration sur la zone sondée (fig. 3.20 (c)). De ces courbes, on peut tirer plusieurs informations :

- La quantité de manganèse contenue dans la matrice reste très faible puisqu'elle est inférieure à la résolution instrumentale ($\sim 1\%$).
- La concentration de Mn dans les colonnes est de l'ordre de 50% ce qui est en accord avec le calcul réalisé en supposant qu'il y a entre 0 et 1% de Mn dans la matrice.
- La variation du signal caractéristique du germanium entre la nanocolonne et la matrice est intéressante : elle signifie que la quantité de germanium est plus faible dans la colonne que dans la matrice. En supposant que la structure cristalline est toujours celle du germanium, cela suppose qu'une quantité importante de germanium est remplacée par des atomes de Mn substitutionnels. De la perte du signal

3.4 Effet de la température du substrat sur la croissance des nanocolonnes

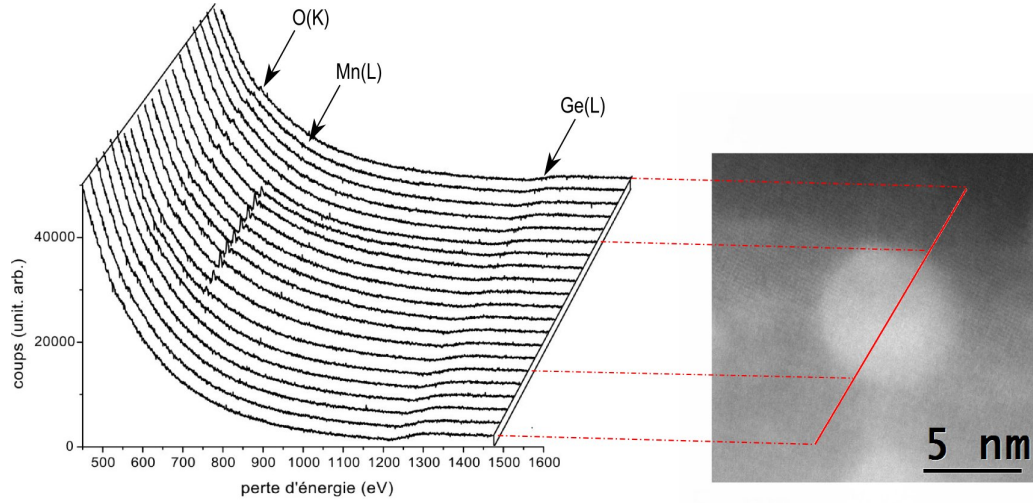


FIG. 3.19 : Spectres EELS réalisés en mode nanosonde sur l'échantillon GM169 en vue plane. Les spectres représentés ont été acquis sur les zones indiquées par la ligne rouge sur la figure de droite. Les spectres sont distants de 0.7 nm. L'image de droite a été réalisée en STEM.

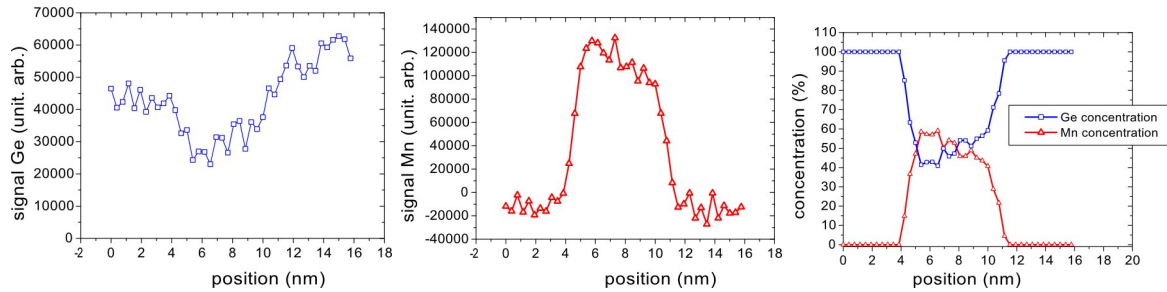


FIG. 3.20 : Extraction du signal caractéristique du Ge (a), du Mn (b), et profils de concentration associés calculés par un modèle de Hartree Slater.

de germanium dans la colonne en comparaison avec la matrice, on peut grossièrement estimer que les sites substitutionnels (*ie* les sites du Ge) sont occupés à 40% par des atomes de Mn. La concentration de Mn dans la colonne étant de l'ordre de 50%, on en déduit en négligeant les défauts de type lacune, qu'il reste environ 10% de Mn en interstitiel. Ces estimations n'ont de sens que si l'on considère que les colonnes sont cristallisées sur la maille diamant du germanium et que les atomes de Mn ne peuvent être qu'en substitutionnel ou interstitiel. On verra dans la partie 3.4.2 que ce n'est pas rigoureusement le cas, particulièrement dans le cas de la croissance haute température.

3.4.2 Évolution de la structure cristalline des colonnes avec la température de croissance

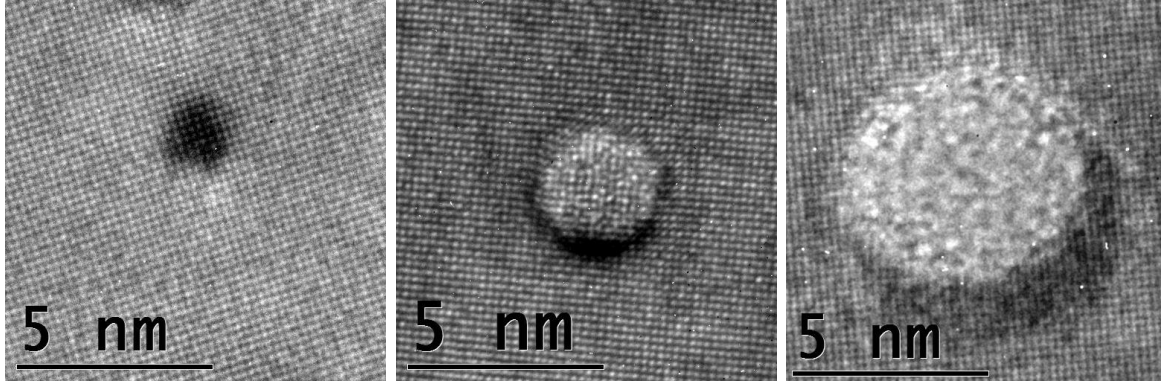


FIG. 3.21 : *Clichés TEM en vue plane haute résolution d'échantillons réalisés dans les conditions suivantes : (gauche) 150°C, 1% de Mn; (milieu) 130°C, 6% de Mn; (droite) 150°C, 11.3% de Mn*

Parallèlement aux modifications de la taille des colonnes, on observe en TEM des modifications de la structure cristalline des colonnes avec la concentration en Mn et la température de croissance. En particulier, on observe à basse concentration des colonnes de petite taille, parfaitement contraintes sur la matrice de germanium. Pour des températures de l'ordre de 130°C et des concentrations de 6%, on commence à observer des modifications de la cristallinité de la colonne.

En particulier, certaines colonnes relaxent leur paramètre de maille en faisant apparaître une paire de dislocations à l'interface avec la matrice (fig. 3.22). Le paramètre de maille dans la direction relaxée est environ 4% plus grand que celui du germanium. Avec l'élargissement considérable des colonnes observé à 150°C pour les échantillons les plus concentrés, on observe une dégradation de la structure cristalline à l'intérieur des colonnes. Les colonnes les plus grosses présentent une structure tellement désordonnée, qu'il n'est plus possible en TEM d'en définir la structure. Cet aspect désordonné peut être lié à une structure cristalline réellement désordonnée, ou totalement désorientée (ce qui est peu probable, car la diffraction d'électrons n'indique pas la présence de phases secondaires), ou encore être une amorphisation réelle des nanocolonnes, induite par les procédures d'amincissement.

D'autre part, on observe en diffraction spéculaire de rayons X des modifications légères de la structure cristalline pour des températures de croissance supérieures à 130°C. Sans voir la présence d'aucune nouvelle phase cristalline, on voit l'apparition de deux raies de faible intensité (fig. 3.23) qui n'étaient pas visibles à basse température (fig. 3.6). Ces deux raies aux angles $2\theta = 31.4^\circ$ et $2\theta = 109.4^\circ$ correspondent aux raies (002) et (006) du germanium qui sont normalement interdites par la symétrie du cristal. La présence de ces raies pourrait traduire la brisure de la symétrie du cristal par la présence de défauts cristallins, mais aussi dans le cas des alliages, l'apparition d'un

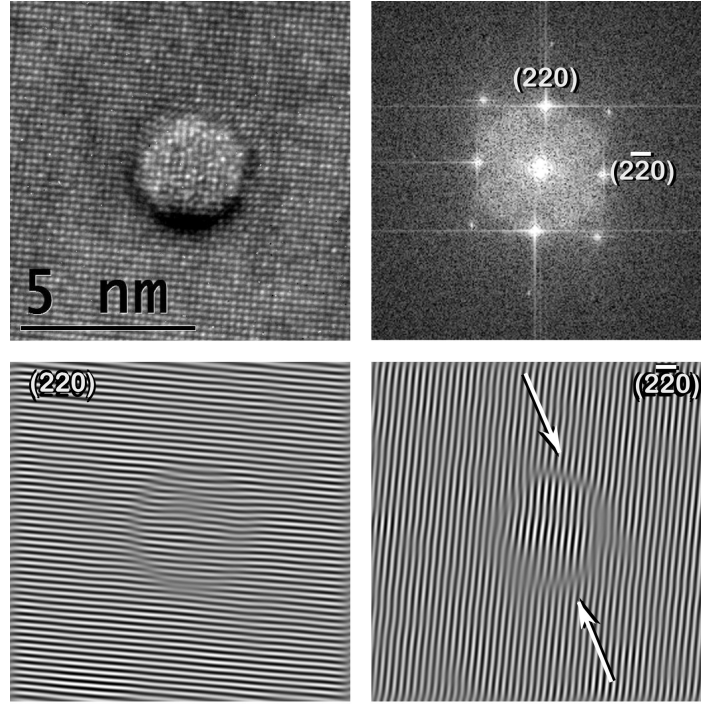


FIG. 3.22 : *Relaxation de la structure cristalline des colonnes : Vue plane haute résolution et sa transformée de Fourier (haut). Image filtrée selon les directions (220) et $(\bar{2}20)$. Les flèches indiquent les dislocations*

ordre chimique.

Des modifications importantes de la structure cristalline ayant été observées dans le plan de l'échantillon en TEM, une cartographie du plan $(hk0)$ de l'espace réciproque d'un échantillon de $\text{Ge}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}$ élaboré à 150°C a été réalisée sur la ligne BM32³ de l'ESRF (fig. 3.24). Ces mesures ont été réalisées par diffraction de rayons X en incidence rasante. L'angle d'incidence choisi est de 0.24° et l'énergie du faisceau incident de 11 keV, ce qui nous met en condition très légèrement surcritique. On est donc essentiellement sensible au film de GeMn. Là encore, mise à part la raie interdite (310) de très faible intensité, on ne perçoit que les raies (400) et (220) du germanium. Aucune raie caractéristique d'une quelconque phase relaxée n'est visible.

Pour tenter d'apporter une information plus quantitative sur la modification de la structure cristalline et de l'ordre chimique avec l'augmentation de la température de croissance, on a réalisé une série de spectres EXAFS au seuil du manganèse sur des échantillons élaborés à différentes températures de croissance et contenant 6% de Mn. Les résultats de cette expérience sont représentés sur la figure 3.25.

Comme on le voit, la plupart des modifications du spectre EXAFS se situent à des faibles valeurs du vecteur d'onde k . En particulier, on va s'intéresser aux modifications du spectre entre 3\AA^{-1} et 5\AA^{-1} . On observe dans cette gamme une variation relativement

³en collaboration avec V. Favre-Nicolin (UJF) et T. Schüllli (CEA-Grenoble)

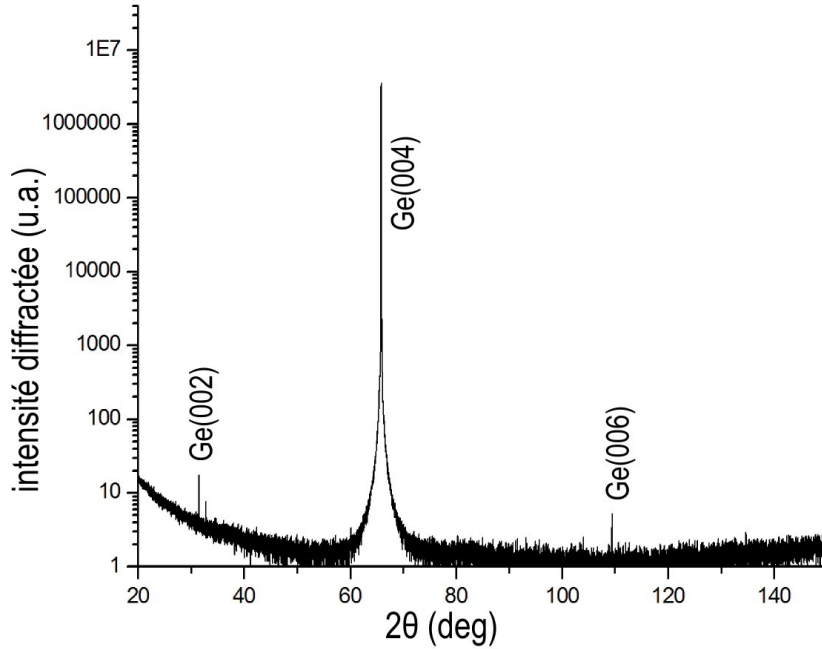


FIG. 3.23 : *Spectre de diffraction $\theta - 2\theta$ d'un échantillon réalisé à 130°C et contenant 6% de Mn*

continue du signal EXAFS avec la température de croissance, et particulièrement la disparition progressive de contributions à 3.3\AA^{-1} et 4.8\AA^{-1} au profit d'une contribution à 3.9\AA^{-1} . L'échantillon réalisé à plus haute température (150°C) présente ainsi des oscillations EXAFS qui montrent à bas k de nombreuses similitudes avec les oscillations du Ge_3Mn_5 massif. On peut donc raisonnablement penser qu'avec l'augmentation de la température de croissance, la structure locale autour du Mn dans les colonnes transite d'un état de Mn quasi-substitutionnel, à une structure locale proche de celle que voient certains atomes de Mn dans un cristal de Ge_3Mn_5 .

On va s'intéresser plus particulièrement au cas de l'échantillon GM19⁴ élaboré à 130°C et contenant 6% de manganèse. On a voulu comparer la structure locale de cet échantillon à celle du Ge_3Mn_5 . Assurément, la structure cristalline des colonnes contenues dans cet échantillon n'est pas celle du Ge_3Mn_5 ; en effet, que ce soit en RHEED, TEM, diffraction de rayons X spéculaire ou en incidence rasante, aucune technique n'a permis de mettre clairement en évidence une phase cristalline autre que celle du germanium dans cet échantillon. Cependant, on va montrer qu'il existe au niveau de la structure locale, et particulièrement de la première couche de coordination, des similitudes entre cet échantillon réalisé à 130°C et une couche cristalline de Ge_3Mn_5 (on pourra se référer

⁴On étudiera en détail les propriétés magnétiques de cet échantillon qui présente une température de Curie supérieure à 400K

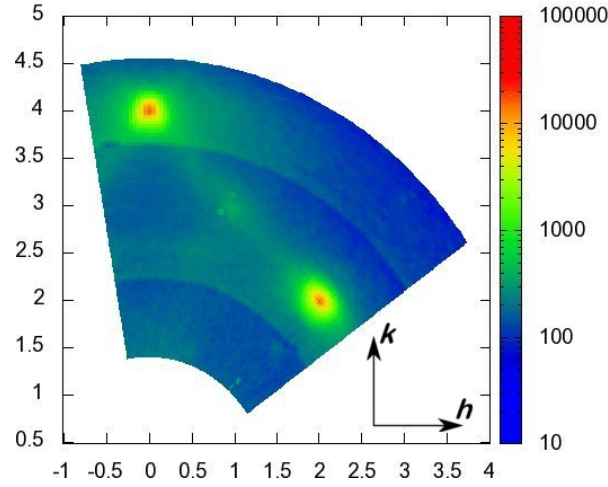


FIG. 3.24 : *Cartographie du plan $(hk0)$ de l'espace réciproque mesurée par diffraction de rayons X en incidence rasante.*

à l'article de M.Rovezzi [154] qui détaille les résultats de cette expérience).

Pour cela, rappelons la structure cristalline du Ge_3Mn_5 telle qu'elle est décrite par Forsyth et Brown [66]. Dans cette maille, on peut distinguer deux sites non équivalents de Mn que nous désignerons par les notations Mn^1 et Mn^2 . Les deux environnements correspondants sont détaillés dans le tableau 3.4.

Mn^1		Mn^2	
voisins	distance	voisins	distance
2 Mn^1	2.526 Å	2 Ge	2.488 Å
6 Ge	2.538 Å	1 Ge	2.610 Å
6 Mn^2	3.065 Å	2 Ge	2.768 Å
		2 Mn^2	2.983 Å
		4 Mn^2	3.058 Å
		4 Mn^1	3.065 Å

TAB. 3.4 : *Environnements chimiques des atomes de type Mn^1 et Mn^2 dans une structure Ge_3Mn_5*

Sur la figure 3.26 on a représenté les spectres EXAFS de l'échantillon GM19, ainsi que de l'échantillon dilué (GM209) et de l'échantillon de Ge_3Mn_5 (GM201). On a également ajouté pour l'échantillon dilué un fit substitutionnel, alors que pour le Ge_3Mn_5 , on a fitté avec la structure exacte du cristal, et le paramètre de maille en paramètre d'ajustement.

Pour fitter l'échantillon GM19, on voit que le modèle substitutionnel ne suffit pas, en particulier pour la double oscillation entre 3 et 4 Å⁻¹. Pour ajuster un modèle sur les oscillations expérimentales, on a travaillé sur la transformée de Fourier du signal EXAFS

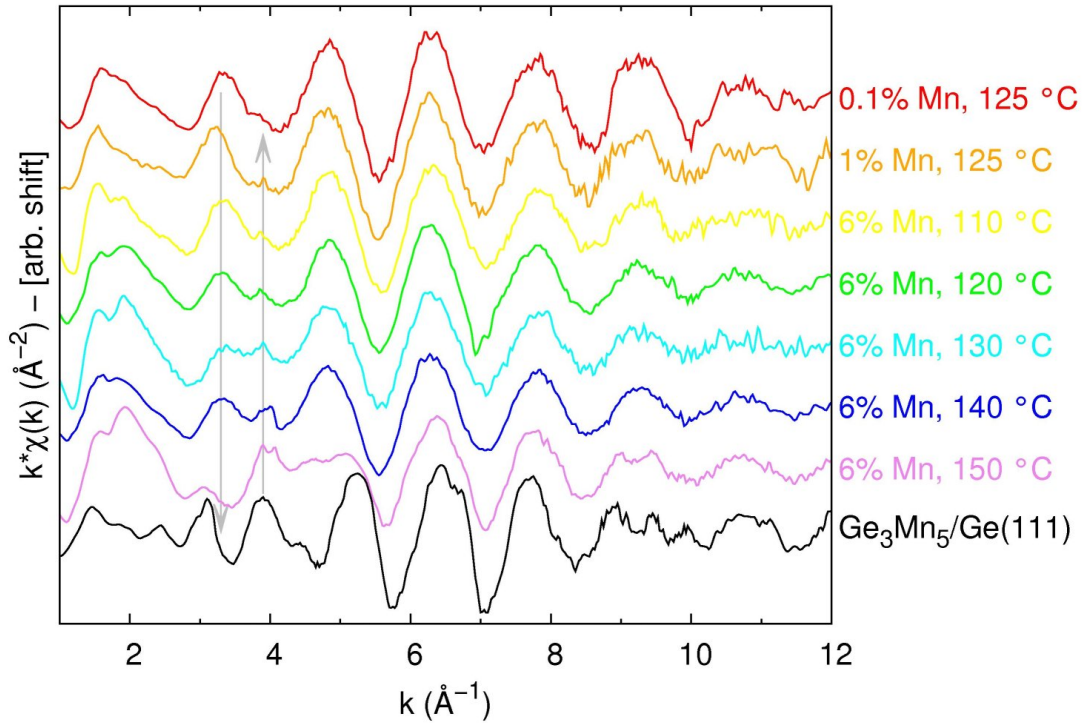


FIG. 3.25 : Evolution du signal EXAFS avec la température de croissance. On a ajouté les spectres de deux échantillons “dilués”(0.1% et 1% de Mn) et d’une couche de Ge_3Mn_5 pour comparaison

et particulièrement la partie la plus significative comprise entre 1.3 et 3.7 Å. En effet, cela permet d’identifier plus facilement les différentes contributions dans l’espace des R (Å) avant de fitter. On a considéré un jeu de quatre distances permettant de modéliser convenablement la FFT.

Les distances et les coordinences obtenues à partir du fit par le modèle à quatre distances sont récapitulées dans le tableau 3.5

	d_1		d_2		d_3		d_4	
	Dist. $\pm 0.02 \text{ Å}$	Coord. ± 0.1	Dist. $\pm 0.01 \text{ Å}$	Coord. ± 0.5	Dist. $\pm 0.05 \text{ Å}$	Coord. ± 0.4	Dist. $\pm 0.05 \text{ Å}$	Coord. ± 0.5
GM209(0.1%)	-	-	2.47	4.2	-	-	-	-
GM19	2.11	0.2	2.49	4.0	2.86	1.2	3.10	1.3
Ge_3Mn_5	-	-	2.52	5.0	2.70	1.2	3.04	8.4

TAB. 3.5 : Résultats du fit du signal EXAFS de l’échantillon GM19 avec 4 distances. Les résultats du fit pour la couche mince de Ge_3Mn_5 et l’échantillon dilué ont été ajoutés pour comparaison.

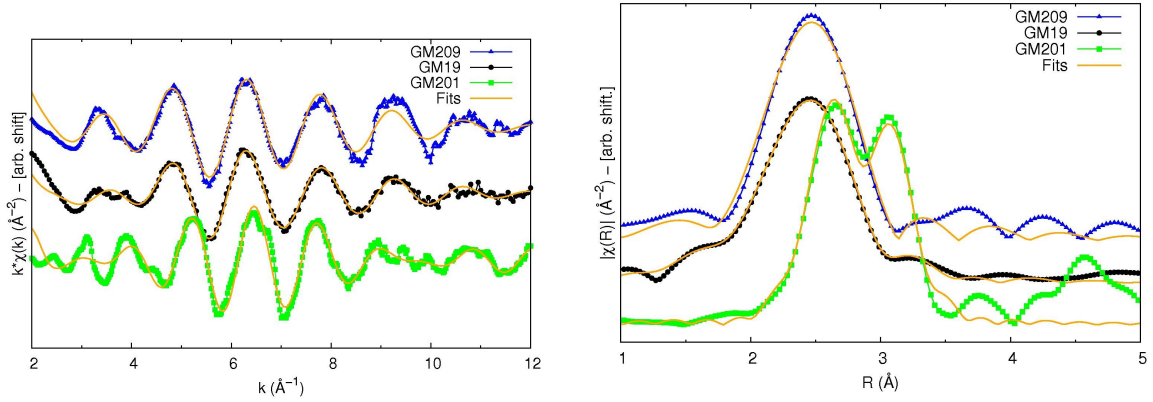


FIG. 3.26 : Spectre EXAFS de l'échantillon GM19 contenant 6% de Mn. On a ajouté pour comparaison les spectres de l'échantillon dilué GM209 et de la couche mince de Ge_3Mn_5 (GM201). Les transformées de Fourier des spectres sont représentées à droite.

Si l'on cherche à rapprocher cette configuration structurale à celles du Mn dans le Ge_3Mn_5 , on voit qu'il existe une différence significative entre les deux échantillons pour la distance d_3 . Il est donc nécessaire de distinguer les deux configurations du Mn dans la maille Ge_3Mn_5 .

De toutes les distances caractéristiques de l'environnement Mn^1 , aucune ne peut correspondre à la distance d_3 obtenue par le fit de l'échantillon GM19. En revanche, les distances caractéristiques du Mn en configuration Mn^2 sont très proches des distances d_2 , d_3 et d_4 issues du fit.

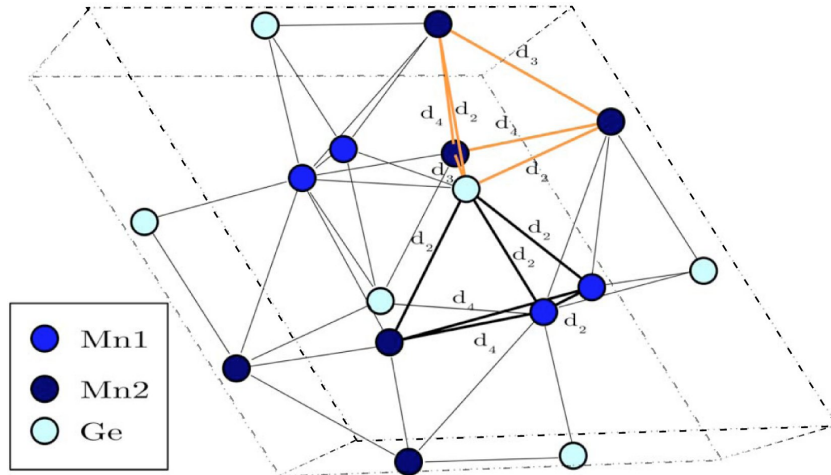


FIG. 3.27 : Maille élémentaire de la structure cristalline Ge_3Mn_5 . On a représenté en orange le tétraèdre Ge-(3Mn) ne contenant que des atomes de manganèse de type Mn^2 .

Si l'on considère la structure du Ge_3Mn_5 (fig. 3.27), on voit que l'un de ses éléments

constitutifs (le tétraèdre représenté en orange) ne contient que des atomes de manganèse en configuration Mn^{2+} et permet donc à lui seul de rendre compte des distances d_2 , d_3 et d_4 . On peut donc supposer que cette structure tétraédrique, constituant élémentaire de la structure Ge_3Mn_5 , est également une brique de base de la structure des colonnes riches en manganèse. La distance d_1 quant à elle peut s'interpréter comme des dimères Mn-Mn probablement contenus dans la matrice et en faible quantité (ce qui explique la faible coordinence, compte tenu du poids de ces atomes dans la moyenne mesurée par l'EXAFS).

3.4.3 Croissance haute température ($T_g > 150^\circ\text{C}$) : de la ségrégation à la précipitation

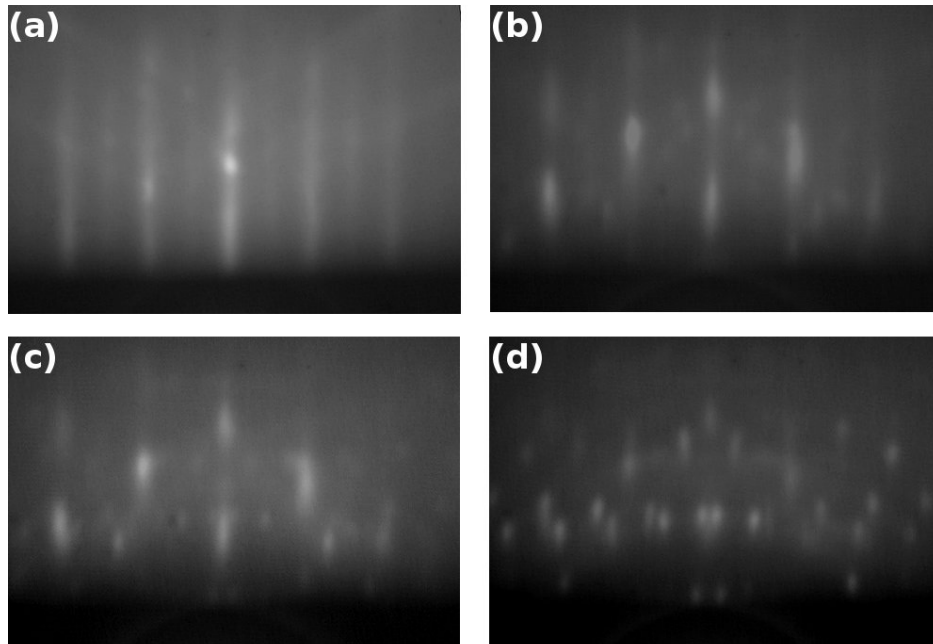


FIG. 3.28 : *Evolution du diagramme RHEED pendant la croissance d'une couche de GeMn à 200°C . Les clichés sont pris après (a) 4 nm, (b) 8 nm, (c) 16 nm et (d) 40 nm (azimut $[110]$).*

Lorsque l'on augmente la température de croissance au delà de 180°C , une dégradation progressive de la structure cristalline de surface devient perceptible au RHEED. Des clichés RHEED de la croissance d'une couche de GeMn à 200°C sont représentés sur la figure 3.28. On y voit l'apparition d'un réseau de taches de diffraction qui ne correspondent pas au paramètre de maille du germanium. Le grand nombre de taches suggère que l'on forme des nanocristaux dont les orientations par rapport au substrat sont nombreuses. La persistance des raies du germanium, bien qu'affaiblies, nous permet d'affirmer que ces nanocristaux sont toujours entourés par une matrice de germanium (ou présentant le même paramètre de maille que le germanium en tout cas).

Des clichés de microscopie électronique en transmission confirment la présence de précipités riches en manganèse dans une matrice de germanium pour des températures de croissance supérieures à 180°C. En réalité, si cette précipitation n'est visible au RHEED que pour des températures supérieures à 180°C, la microscopie électronique en transmission nous permet de les mettre en évidence en faible quantité pour des températures supérieures à 150°C (fig. 3.29).

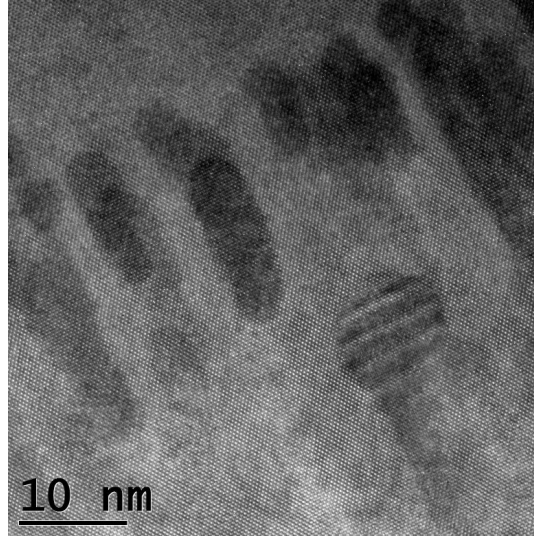


FIG. 3.29 : *Vue en coupe haute résolution d'un échantillon élaboré à 170°C et contenant des nanocolonnes et des précipités de Ge_3Mn_5 (axe de zone $[110]$).*

3.5 Mécanismes de formation des nanocolonnes riches en Mn

On vient de voir que dans certaines conditions, l'épitaxie à basse température de couches de GeMn a pour conséquence la formation de nanocolonnes orientées selon la direction $[001]$ traversant le film et cohérentes avec la matrice de germanium environnante. Dans cette partie on s'attachera à la compréhension des mécanismes induisant la formation de ces nanocolonnes et on essaiera de montrer que cette décomposition peut être interprétée comme une décomposition spinodale bidimensionnelle sur le front de croissance.

3.5.1 Premiers stades de croissance : ségrégation *vs* incorporation

L'analyse des clichés RHEED (fig 3.30) montre que pendant les premiers stades de croissance du film de GeMn (de 0 à 3-5 nm) la reconstruction 2×1 disparaît. De plus, on observe une atténuation forte du contraste du cliché de diffraction ce qui tendrait à

prouver que l'ordre cristallin de surface se dégrade fortement. Après 5 nm de codépôt, on observe conjointement un affaiblissement de l'intensité liée à la diffusion, la réapparition de la reconstruction de surface 2×1 ainsi qu'une rugosification progressive.

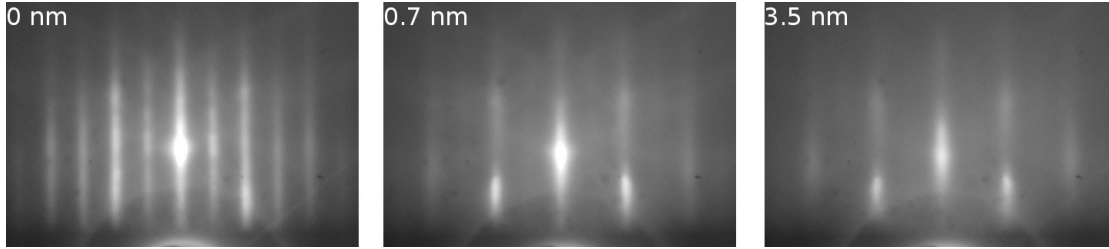


FIG. 3.30 : *Evolution du cliché RHEED pendant les premiers stades de croissance d'une couche de $\text{Ge}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}$ (azimuth $[110]$).*

Il est possible de corréler l'évolution du RHEED avec le rôle que joue le Mn sur la surface de germanium. En effet, l'accumulation du Mn à la surface de l'échantillon semble une explication raisonnable à l'affaiblissement du cliché RHEED. Si l'on suppose que le Mn et le Ge dans ces concentrations ne peuvent former aucun alliage stable, il peut se produire une démixion entre les deux matériaux selon la direction de croissance, résultant en une accumulation du Mn en surface et une incorporation du Ge sous la couche de Mn (effet surfactant du Mn). Sitôt que le Mn est en quantité suffisante sur la surface pour former les premiers germes d'un alliage plus stable, il commence à s'incorporer dans la couche. Un effet surfactant du Mn sur le germanium a très récemment été mis en évidence par Zeng *et al* [194] dans le cas du dépôt à très basse température (150K) d'une fraction de monocouche de Mn sur une surface de Ge. Ils montrent que le Mn se place sous la première monocouche de germanium reconstruite, et que lors de la croissance ultérieure d'une couche de germanium, les atomes de Mn restent juste sous la surface en s'incorporant très peu dans la couche. Il ne s'agit donc pas d'un effet strictement surfactant mais plutôt subsurfactant (le Mn restant juste sous la surface).

Cette interprétation peut être confirmée par des observations de microscopie électronique en transmission représentées sur la figure 3.31. Sur le cliché haute résolution d'une couche de 4 nm, on ne distingue aucune structuration à l'intérieur de la couche. En revanche, pour une couche de 10 nm, on voit clairement l'apparition d'inhomogénéités à partir de 4 nm de croissance ; ces inhomogénéités sont en réalité les germes des nanocolonnes que l'on a étudiées dans la partie précédente. On peut également avancer une autre explication au retard à la formation des nanocolonnes : si l'incorporation du manganèse est assistée par la rugosité de la surface, cette incorporation ne peut se faire pendant les premiers nanomètres où la surface est bidimensionnelle. La rugosité augmentant avec l'épaisseur déposée, on observe après quelques nanomètres l'incorporation du Mn dans la couche sous forme de nanocolonnes. Sur le système SiMn, Zhang *et al* [196] ont observé une décomposition en colonnes assez proche de ce nous avons observé dans le germanium. De plus, ils ont mis en évidence une corrélation entre la rugosité de la surface et la structure colonnaire (sans pour autant dire lequel des phénomènes était la cause de l'autre). Dans notre cas, la résolution latérale de notre AFM ne nous a

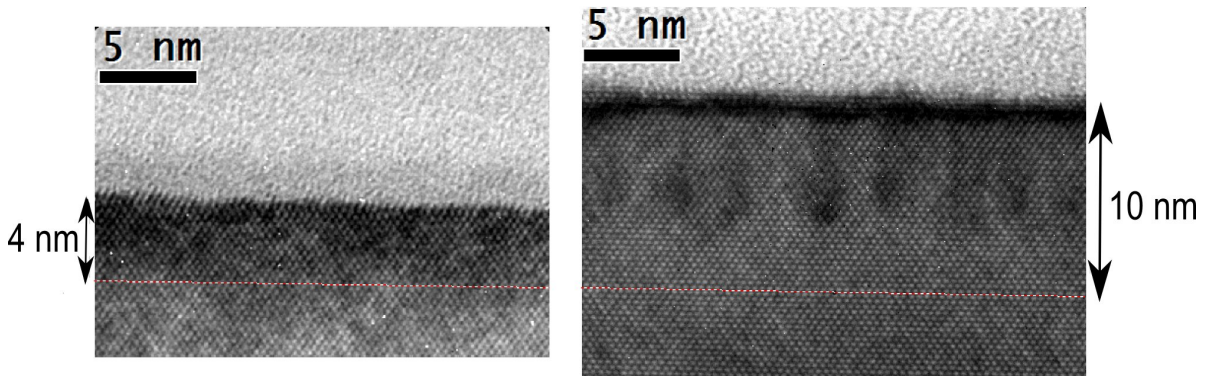


FIG. 3.31 : *Clichés de microscopie électronique en transmission haute résolution en vue transverse de couches de GeMn de 4 nm et 10 nm d'épaisseur respective-ment. L'épaisseur de la couche est matérialisée par la flèche et le départ de la croissance par le pointillé rouge.*

pas permis d'observer de rugosité dont la distance caractéristique soit liée à celle de la structure colonnaire.

3.5.2 Décomposition de surface, ou précipitation en volume ?

On vient de montrer qu'il existe une épaisseur critique nécessaire à la structuration chimique dans le plan de l'échantillon. Cependant, on peut s'interroger sur les mécanismes de diffusion induisant cette ségrégation. En particulier, s'agit-il d'une précipitation cohérente en volume, ou plutôt une décomposition de surface ?

Dans le premier cas, si la précipitation se produit dans le volume, l'alignement des nanocolonnes avec la direction $[001]$ est un effet strictement lié à la structure du cristal. En revanche, s'il s'agit d'un effet de surface, l'alignement des colonnes avec la direction $[001]$ est la conséquence de l'orientation (001) du plan de croissance. Dans ce cas on pourrait s'attendre une corrélation entre la rugosité de la surface et la forme des colonnes.

Pour étudier l'effet de la surface, on a réalisé la croissance d'une couche de GeMn sur un substrat facetté.

Préparation du substrat facetté

Le substrat a été pré-structuré par une attaque chimique à base d'eau oxygénée (H_2O_2) pendant 30 secondes. Cette attaque n'étant pas totalement homogène, on obtient un substrat fortement rugueux présentant des îlots dont la hauteur peut aller jusqu'à une centaine de nanomètres. Le substrat est ensuite désoxydé thermiquement dans le bâti d'épitaxie à une température de $300^\circ C$.

Une couche tampon de 15 nm de germanium est ensuite déposée à $300^\circ C$ sans que la surface ne se lisse réellement. Après quelques nanomètres de dépôt les îlots présentent des facettes que l'on peut observer au RHEED (fig.3.32(b)). L'angle entre les tiges de diffraction caractéristiques des facettes et du substrat nous permet de remonter à l'angle

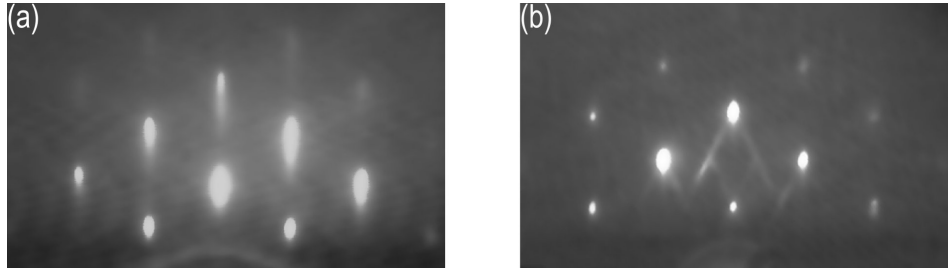


FIG. 3.32 : Clichés RHEED de l'échantillon après attaque chimique et désoxydation (a) et après dépôt de 2 nm de Ge à 300°C (b) (azimuth $[110]$).

entre les facettes et le substrat. On obtient un angle de 25° ce qui correspond à des facettes $\{113\}$. Un substrat ainsi structuré a été observé *ex-situ* par microscopie à force atomique (AFM) (fig. 3.33). Ces observations confirment la nature $\{113\}$ des facettes des îlots. Cependant, il faut noter que tous les îlots ne présentent pas de facettes définies, et qu'il existe un grand nombre d'orientations de la surface.

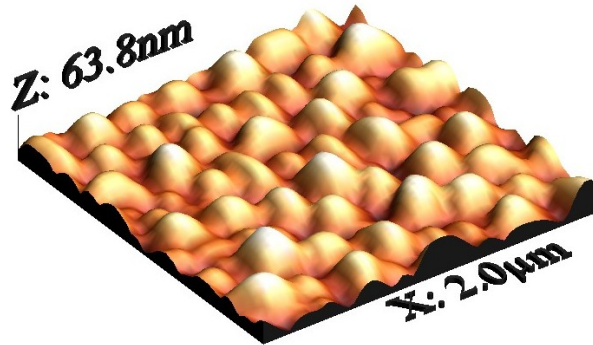


FIG. 3.33 : Image AFM ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$) d'un substrat structuré par une attaque chimique H_2O_2 suivie d'un dépôt de Ge à 300°C.

Croissance de GeMn sur un substrat structuré

Sur la surface structurée et facettée préparée par une attaque H_2O_2 , on a réalisé la croissance d'une couche de 80 nm de $\text{Ge}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}$. La rugosité de la surface ainsi que les facettes sont conservées pendant la croissance comme en témoigne le RHEED. De plus les clichés RHEED ne montrent pas de dégradation de la structure cristalline. Des observations de microscopie électronique en transmission ont permis de remonter à la structure interne du film épitaxié (fig. 3.34).

Malgré la structure fortement perturbée de la surface de départ, on observe toujours la présence de nanocolonnes dans le volume de la couche. De plus, ces colonnes restent perpendiculaires à la surface de la couche, malgré des écarts angulaires importants de la surface de croissance par rapport au plan (001). Il semble donc que la direction cristalline

[001] ne joue pas un rôle prépondérant dans la forme et la direction de croissance des nanocolonnes, mais qu'il s'agit plutôt d'un mécanisme de démixion lié à la dynamique de croissance, se produisant à la surface, les zones riches en Mn nucléant naturellement sur les zones riches des couches précédentes. Nous allons voir dans la partie suivante que l'on peut rapprocher cette démixion de surface d'un mécanisme de décomposition spinodale 2D, comme le suggèrent Fukushima *et al* [70].

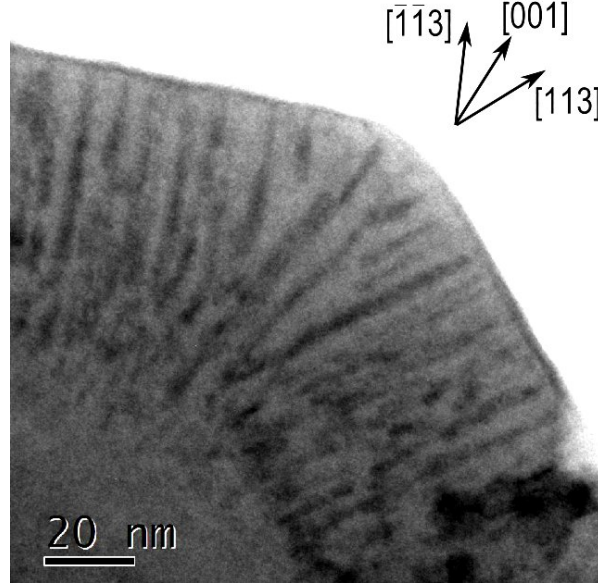


FIG. 3.34 : Cliché de TEM en vue transverse d'une couche épitaxiée sur un substrat pré-structuré. Les facettes observées ici sont des facettes $\{113\}$.

3.5.3 Théorie de la décomposition spinodale

Dans cette partie, on reviendra sur les bases théoriques de la décomposition spinodale. On montrera, par le calcul analytique des premiers stades d'une décomposition spinodale bidimensionnelle, que l'on obtient par ce type de séparation de phases un système inhomogène dont les variations de composition présentent une distance caractéristique bien définie.

Dans un système binaire, il peut arriver qu'à une concentration donnée, il existe une température critique en dessous de laquelle les deux éléments sont non miscibles. L'alliage se décompose alors en deux phases plus stables dont les concentrations sont définies par la fonction d'énergie libre de l'alliage considéré et dont la structure reste identique. On parle alors de décomposition spinodale. Dans cette partie, nous allons expliciter la théorie décrivant les phénomènes de décomposition spinodale, et particulièrement le formalisme de Cahn et Hilliard.

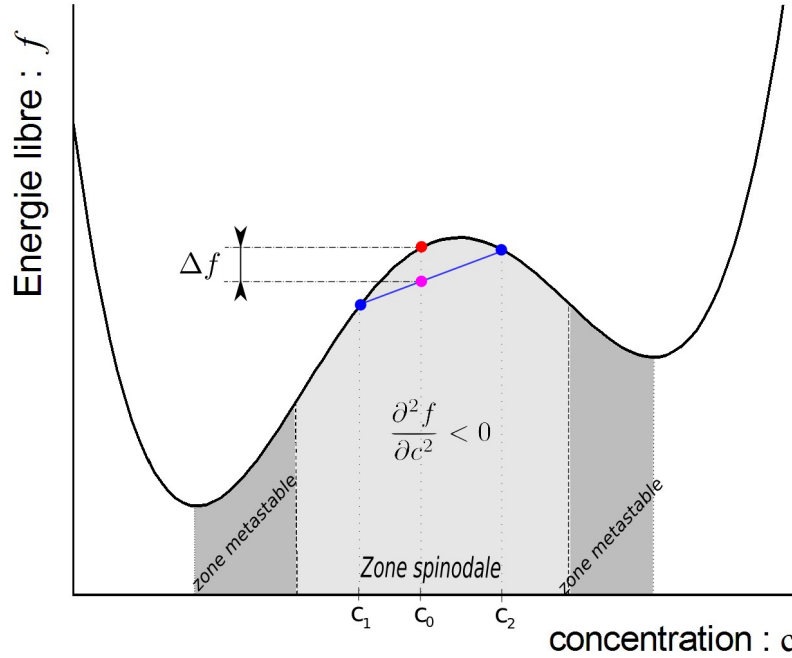


FIG. 3.35 : Courbe d'énergie libre d'un alliage binaire pouvant présenter une décomposition spinodale. La zone spinodale est définie par le signe négatif de la dérivée seconde. Les zones dites métastables se trouvent entre la zone spinodale et les points de stabilité (minima de la fonction d'énergie libre).

Énergie libre d'un système binaire

Pour parler de décomposition spinodale, il est nécessaire d'avoir une description énergétique du système binaire étudié. Considérons deux éléments A et B, et notons c la concentration de B dans l'alliage. On définit l'énergie libre $f(c)$ de l'alliage pour une composition donnée c . Considérons maintenant la courbe d'énergie libre définie dans la figure 3.35. Cette courbe présente deux points de stabilité qui sont les minima de la fonction f . Tous les mélanges définis par des concentrations intermédiaires sont instables ou métastables.

Si l'on se place à une concentration c_0 où la courbe $f(c)$ est concave (ie $\partial^2 f / \partial c^2 < 0$) le système se décompose naturellement.

En effet si l'on considère le système décomposé contenant deux phases de concentrations respectives c_1 et c_2 dans des proportions x et $1-x$, l'énergie du système décomposé s'écrit $x.f(c_1) + (1-x)f(c_2)$ et vérifie $x.f(c_1) + (1-x)f(c_2) < f(c_0)$, ce qui traduit une diminution d'énergie Δf associée à la décomposition de la phase instable de concentration c_0 en deux phases de concentrations respectives c_1 et c_2 . Cette décomposition est appelée spinodale, et on définit la zone spinodale comme la partie concave de la courbe d'énergie libre.

En revanche, si le système se situe entre la zone spinodale et une zone de stabilité, $f(c)$ est convexe et la décomposition n'est plus énergétiquement favorable. Cependant, il

n'est pas dans la configuration de plus basse énergie. On parle alors d'état métastable. Le système ne pourra passer de l'état métastable à l'état stable que par l'apport extérieur d'une énergie supérieure à la barrière de potentiel entre les deux points de stabilité. Ce mécanisme de décomposition d'une phase métastable en deux phases stables est appelé mécanisme de nucléation-croissance, car il se traduit physiquement par l'apparition de germes de petites taille d'une des phases stables, dont la taille va augmenter jusqu'à l'équilibre.

Cette description énergétique d'un alliage binaire et les mécanismes de décomposition qui y sont associés sont valables aussi bien pour les gaz que pour les liquides ou les solides. Cependant, la structure, et notamment la cristallographie des solutions solides rendent le concept de concentration moins pertinent pour la description locale d'un alliage, et il devient beaucoup plus complexe de calculer les fonctions d'énergie libre.

L'équation de Cahn et Hilliard

Les premiers travaux théoriques relatifs à ce mécanisme de décomposition ont été réalisés par Cahn et Hilliard dans les années 1960 [27, 24, 28, 25].

On a défini précédemment l'énergie libre à l'échelle locale f qu'il convient rigoureusement d'appeler *densité d'énergie libre*. Si l'on considère maintenant un système macroscopique non homogène, l'énergie libre du système global ne peut se réduire à l'intégrale de la densité d'énergie libre sur le volume. En effet, il est nécessaire de prendre en compte une contribution liée au gradient de concentration (∇c) [27, 24]. L'énergie libre totale s'écrit alors :

$$F = \int (f(c) + \kappa(\nabla c)^2) dV \quad (3.1)$$

Si l'on combine une équation de diffusion avec l'équation 3.1 on obtient l'équation dite de Cahn-Hilliard [25]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = M \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right) \nabla^2 c - 2M\kappa \nabla^4 c \quad (3.2)$$

où M est le coefficient de diffusion de l'espèce B considérée.

Décomposition spinodale cohérente : le rôle de la contrainte

L'équation 3.2 est surtout adaptée pour les fluides. Dans le cas de solutions solides cristallines, il devient nécessaire de prendre en compte la contribution de l'énergie élastique et donc de la contrainte sur la décomposition spinodale. On suppose pour cela que les phases présentant des concentrations différentes possèdent des structures cristallines identiques, cohérentes et dont la seule différence est le paramètre de maille qui est fonction de la concentration (et suit une loi de Vegard). On parle alors de décomposition spinodale cohérente. Ces développements de la première théorie ont été réalisés par Cahn [23, 26] et appliqués pour la première fois par Rundman et Hilliard [156] en 1967 sur le système aluminium-zinc. Ils montrent que moyennant l'ajout d'un terme

d'énergie élastique dans le calcul de l'énergie libre, on est ramené au cas précédent. La zone spinodale cohérente est désormais définie par

$$\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} + 2\eta^2 Y < 0$$

avec (dans le cas isotrope) $Y = \frac{E}{1-\nu}$ où E est le module d'Young et ν le coefficient de Poisson. Le coefficient η est un coefficient d'expansion de la maille en fonction de la concentration défini par $\eta = \frac{1}{a} \frac{da}{dc}$. Idéalement, il faudrait prendre en compte l'anisotropie du matériau dans le calcul de $2\eta^2 Y$ et dans le coefficient de diffusion M . Par souci de simplification, on se placera dans un cas isotrope pour la suite du calcul ⁵.

L'équation de Cahn-Hilliard cohérente s'écrit désormais :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = M \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} + 2\eta^2 Y \right) \nabla^2 c - 2M\kappa \nabla^4 c \quad (3.3)$$

3.5.4 Traitement analytique des premiers stades de croissance

On peut facilement traiter le cas des premiers stades de la décomposition spinodale grâce l'équation 3.3, et en particulier remonter aux distances et aux temps caractéristiques de cette décomposition. En effet aux premiers stades de la décomposition spinodale, les fluctuations de concentrations sont infinitésimales, et on peut considérer $\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right)$, $\eta^2 Y$ et κ constants.

Dans le formalisme de Fourier, on peut écrire les solutions de l'équation 3.3 sous la forme

$$c(r, t) - c_0 = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\beta} A(\beta, t) e^{i\beta r} d\beta \quad (3.4)$$

En posant

$$R(\beta) = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{A(\beta, t)}{A(\beta, 0)} \right)$$

on a

$$A(\beta, t) = A(\beta, 0) e^{R(\beta)t}$$

où $R(\beta)$ est un coefficient d'amplification et $A(\beta, 0)$ définit l'état initial du système.

Les solutions de l'équation de Cahn-hilliard cohérente 3.3 vérifient alors

$$R(\beta) = -M \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} + 2\eta^2 Y \right) \beta^2 - 2M\kappa \beta^4 \quad (3.5)$$

On voit alors qu'en considérant des fluctuations de fréquence (spatiale) aléatoires, certaines de ces fréquences vont être exaltées ($R(\beta) > 0$) alors que d'autres vont disparaître ($R(\beta) < 0$).

⁵Dans le cas d'un alliage à base de germanium, on ne peut considérer la situation comme isotrope. En effet, les coefficient élastiques valent : $C_{11} = 125 \text{ GPa}$, $C_{12} = 48.3 \text{ GPa}$, et $C_{33} = 68 \text{ GPa}$: la relation $C_{11} - C_{12} = C_{44}$ caractéristique de l'isotropie d'un matériau est donc loin d'être vérifiée. Cependant, la suite du calcul est menée à des fins de compréhension du phénomène de décomposition spinodale, plus que de quantification de celui-ci.

La fréquence de coupure β_c vaut

$$\beta_c = \sqrt{\frac{-(\partial^2 f / \partial c^2 + 2\eta^2 Y)}{2\kappa}} \quad (3.6)$$

La fréquence caractéristique de la décomposition est définie par le maximum β_m de la courbe $R(\beta)$, ie

$$\beta_m = \frac{\beta_c}{\sqrt{2}}$$

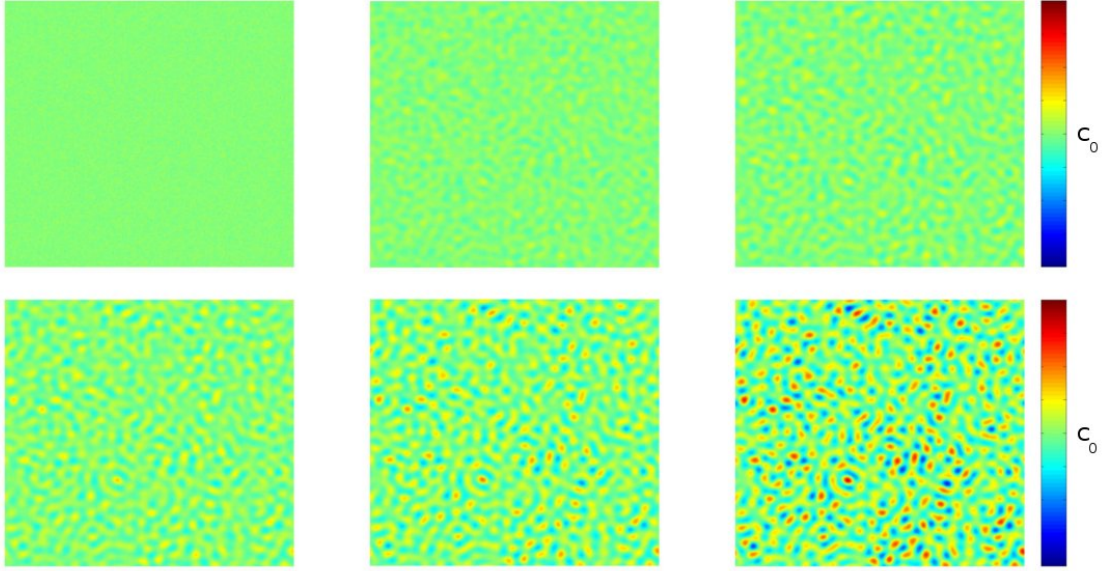


FIG. 3.36 : *Résultats d'un calcul analytique représentant l'évolution dans le temps de la concentration locale lors des premiers stades d'une décomposition spinodale 2D. La couleur représente la concentration locale*

Le calcul analytique des premiers stades d'une décomposition spinodale 2D nous donne l'évolution du système représentée dans la figure 3.36. On y voit l'apparition progressive d'une structuration chimique du film par l'évolution de la concentration locale du composé B (appauvrissement de certaines zones, enrichissement des autres). Il est important de noter que ce traitement analytique est nécessairement divergent : en effet, les contributions de fréquence caractéristique $\beta < \beta_c$ voient leur amplitude augmenter de façon exponentielle ce qui ne peut être vérifié que pour les premiers stades de croissance. Au début de la décomposition il est possible de considérer $\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2}\right) = f''(c_0)$. Cependant dès que la décomposition spinodale est amorcée et que les concentrations locales s'éloignent de la valeur c_0 , il devient nécessaire de prendre en compte la valeur en chaque point de $\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2}\right)$. C'est l'évolution de cette dérivée seconde, et en particulier son changement de signe qui permet la stabilisation du système. Bien que les premiers stades permettent de donner un ordre de grandeur des distances caractéristiques de la

décomposition spinodale, pour calculer l'état final du système, il est indispensable de connaître *toute* la fonction d'énergie libre du système, au moins entre les deux points de stabilité. Il est généralement nécessaire de faire appel au calcul *ab initio* pour réaliser ce calcul ce qui dépasse très largement le cadre de ce travail.

Bien que nous n'ayons pas réalisé la simulation d'une décomposition spinodale sur le système GeMn pour la comparer avec les résultats de microscopie électronique en transmission, plusieurs éléments permettent de penser que ce sont les mécanismes décrits ci dessus qui sont responsables de la formation des nanocolonnes riches en Mn.

- Les phénomènes de décomposition spinodale sont généralement cohérents. Cela signifie que la structure cristalline est homogène, alors que la concentration varie de façon importante. C'est ce qui est observé dans la croissance des colonnes, au moins à basse température.
- Dans le cas d'une décomposition spinodale, il existe une distance caractéristique $1/\beta_m$ de la variation de composition. Dans la croissance des nanocolonnes de GeMn, la taille des colonnes et la distance les séparant sont des valeurs bien définies pour les échantillons élaborés à basse température, ce qui est plus caractéristique d'un phénomène de décomposition spinodale que de nucléation-croissance.

Les observations réalisées sur les colonnes de GeMn semblent donc assez compatibles avec un modèle de décomposition spinodale 2D. On peut supposer que dans le cadre d'une croissance MBE couche par couche, une décomposition spinodale se produit sur les quelques premières monocouches de surface ayant pour conséquence la formation de zones riches en Mn. Chaque couche atomique déposée sur la surface se décompose selon le même mécanisme, les zones riches en Mn se formant préférentiellement sur les zones riches en Mn des couches précédentes, ce qui explique l'invariance par translation selon la direction de croissance. Il est important de remarquer que dans le cas d'une croissance, il faut intégrer aux équations de la décomposition spinodale les effets liés à la dynamique de la croissance, qui favorise la mobilité des espèces à la surface, par rapport au volume. La vitesse de croissance peut alors conditionner le temps caractéristique de la décomposition, et donc la maturation des zones riches en Mn.

3.6 Stabilité de la phase colonnaire

Comme on l'a vu précédemment, la phase riche en manganèse contenue dans les colonnes ne correspond à aucune phase thermodynamiquement stable connue du diagramme de phase du système germanium-manganèse. Il s'agit donc d'une phase métastable. L'apport d'énergie extérieure au système peut permettre la transition de l'état métastable vers un état de plus basse énergie. Cet apport d'énergie peut se faire simplement de façon thermique en chauffant l'échantillon après sa croissance.

Pour mettre en évidence ce phénomène de transition, on a réalisé le recuit d'un échantillon élaboré à 130°C *in-situ* dans le microscope électronique. On a recuit progressivement l'échantillon jusqu'à 450°C. Sur la figure 3.37, on a représenté l'évolution des clichés de microscopie avec la température du recuit. L'augmentation de la tempé-

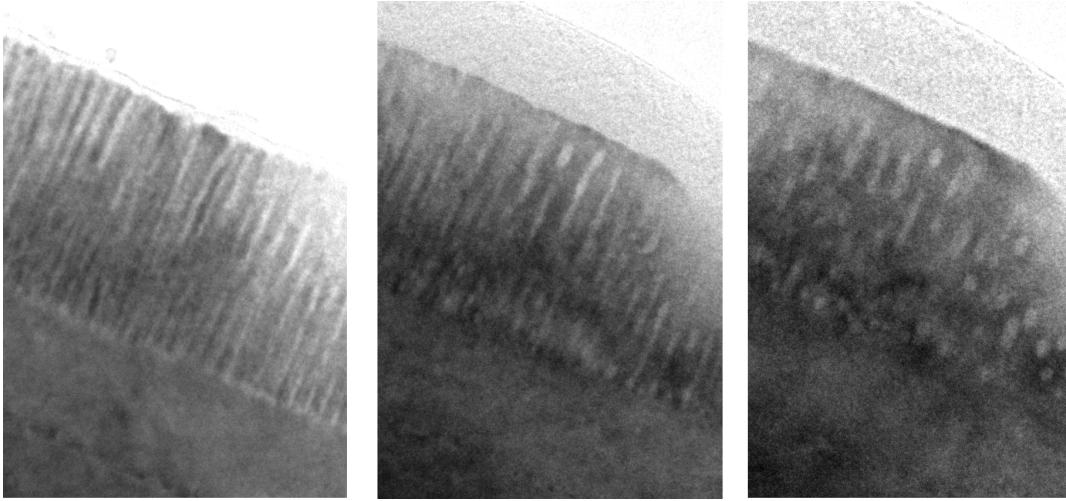


FIG. 3.37 : *Clichés de TEM en champ clair pendant un recuit d'un échantillon de $\text{Ge}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$ pour les températures de 20°C (avant recuit), 250°C, et 300°C : l'épaisseur de la couche est de 80 nm*

rature au delà de 250°C induit une dégradation remarquable de la structure cristalline du film. Particulièrement, les nanocolonnes riches en Mn deviennent progressivement discontinue, et s'effondrent pour donner naissance à des précipités de forme quasiment sphérique.

Sur la figure 3.38 on a représenté l'état final de l'échantillon recuit à 450°C. Les précipités issus du recuit sont apparemment incohérents comme l'atteste le cliché de microscopie en haute résolution . De plus la cartographie chimique au seuil $\text{L}_{2,3}$ du manganèse nous prouve que le Mn se trouve très majoritairement concentré dans les précipités.

Pour identifier la phase cristalline présente dans les précipités, on a recuit un échantillon sur le four du bâti d'épitaxie jusqu'à une température de 600°C. Le diagramme de diffraction RHEED montre que pour une température de l'ordre de 250°C il apparaît pendant quelques secondes une phase parasite sur la surface. Le RHEED est ensuite strictement identique à celui du germanium. La disparition des taches parasites avec la température est cohérente avec les observations réalisées en microscopie (fig. 3.38). En effet, sur ces clichés on voit que les précipités se forment préférentiellement dans le volume de la couche, et loin de la surface.

On a ensuite réalisé un spectre de diffraction $\theta - 2\theta$ de cet échantillon sur un diffractomètre de laboratoire (fig. 3.39). Sur ce spectre, on observe l'apparition de la raie interdite (200) du germanium, mais également deux raies aux angles 35.3° et 74.8°. Au regard des phases stables du diagramme de phase, ces deux raies peuvent être attribuées aussi bien au Ge_3Mn_5 ((002) et (004)) qu'au $\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$ ((002) et (880) ou (004)).

Pour étudier plus en détail l'orientation de ces précipités, une cartographie du plan (h,k,0) de l'espace réciproque a été réalisée après un recuit *in situ* sur la station ultra-vide

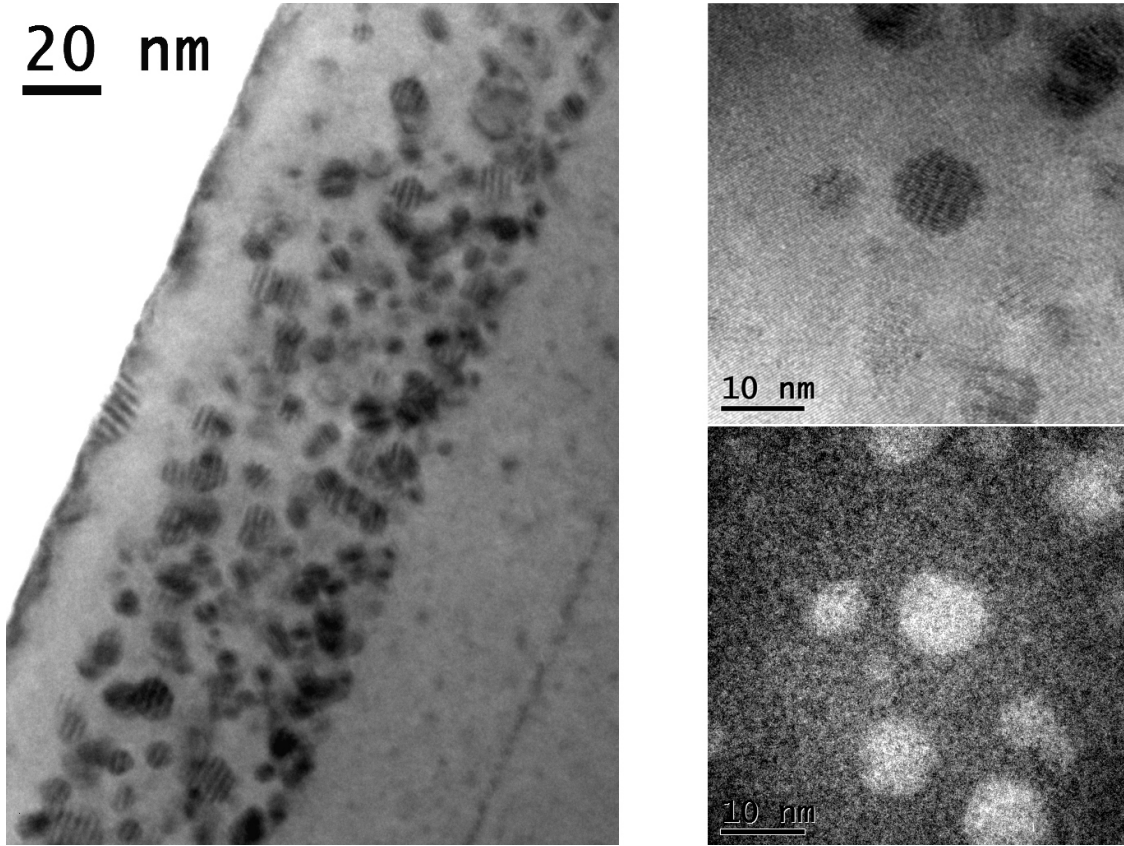


FIG. 3.38 : *A gauche, image en champ clair d'une couche de $Ge_{0.9}Mn_{0.1}$ recuite à $450^\circ C$ in situ dans le TEM. A droite, cliché haute résolution et cartographie du Mn associée*

(SUV) de la ligne de lumière BM32 de l'ESRF⁶. La structure de cette cartographie est relativement riche, et nous allons en détailler les différentes composantes. Sur la figure 3.40 on a représenté à gauche la cartographie brute et on a mis en évidence à droite les différents pics que l'on peut indexer. Cette cartographie a été réalisée en incidence rasante avec un angle par rapport à la surface de 0.24° , ce qui est très légèrement supérieur à l'angle critique de la couche de GeMn à 11 keV. On reste donc essentiellement sensible au film de GeMn et particulièrement à la surface, alors que le substrat ne contribue que peu à la diffraction. Remarquons tout d'abord la présence attendue des pics de Bragg (400) et (220) du germanium. La raie interdite (310) est également visible bien que peu intense. On observe ensuite un réseau carré de taches très fines pour des positions (hk0) où h et k sont des demi-entiers. Ce réseau n'est pas caractéristique du volume de la couche, mais de la surface de celle-ci. Il s'agit de la reconstruction de surface 2×1 que l'on observait précédemment au RHEED et décrite dans la partie 3.1. Si l'on fait abstraction de toutes ces taches liées à la structure du germanium, on voit que la plupart des taches restantes se trouvent sur des anneaux concentriques centrés

⁶collaboration T. Schülli (CEA Grenoble)

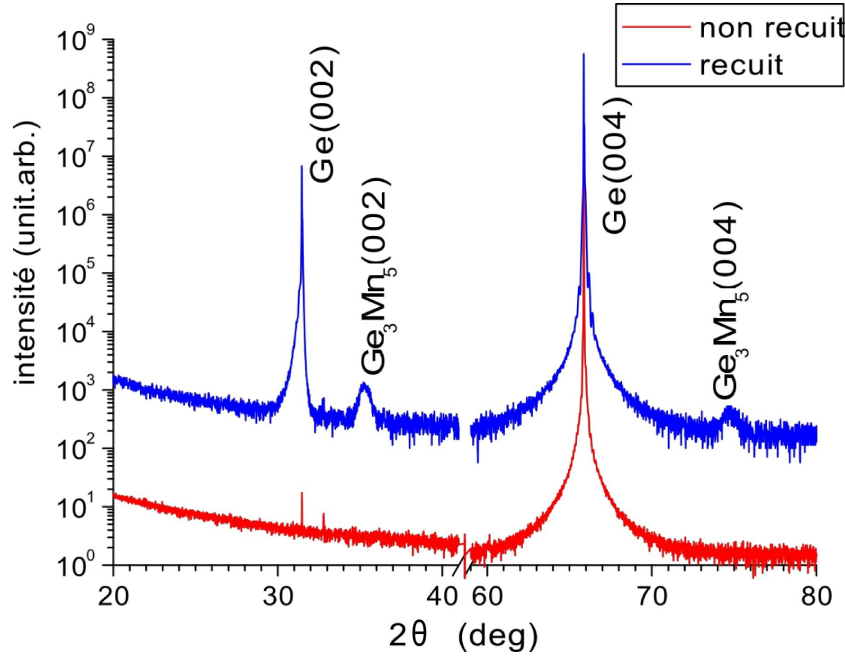


FIG. 3.39 : Spectre de diffraction $\theta - 2\theta$ d'une couche de $Ge_{0.94}Mn_{0.06}$ recuite à $600^\circ C$ et non recuite.

sur l'origine, dont les rayons correspondent à des distances caractéristiques du Ge_3Mn_5 (tracés en rouge sur la figure). Dans le tableau 3.6, on a reporté les rayons des différents anneaux, ainsi que les raies correspondantes du Ge_3Mn_5 . On a également ajouté les angles que font les principales taches avec la direction (100) du germanium.

	Distance inter-réticulaire déduite du diagramme de diffraction	Raie correspondante du Ge_3Mn_5	Orientation par rapport à (001)Ge
2.24	2.53Å	(002) (2.53Å)	0° et 45°
2.38	2.37Å	(210) ou (102) (2.34Å)	0°
2.66	2.13Å	(211) (2.13Å)	14° et 25°
4.5	1.26Å	(004) (1.26Å)	0°

TAB. 3.6 : Indexation des pics de diffraction observés dans le plan $(hk0)$ de l'espace réciproque du germanium.

Considérons l'axe c du cristal Ge_3Mn_5 : on a vu précédemment par la diffraction hors du plan que cet axe pouvait s'aligner sur la direction (001) du cristal de germanium, ce qui est en accord avec les mesures faites par Bihler *et al* [14]. La cartographie dans le plan nous montre que l'axe c peut également s'aligner sur les directions équivalentes

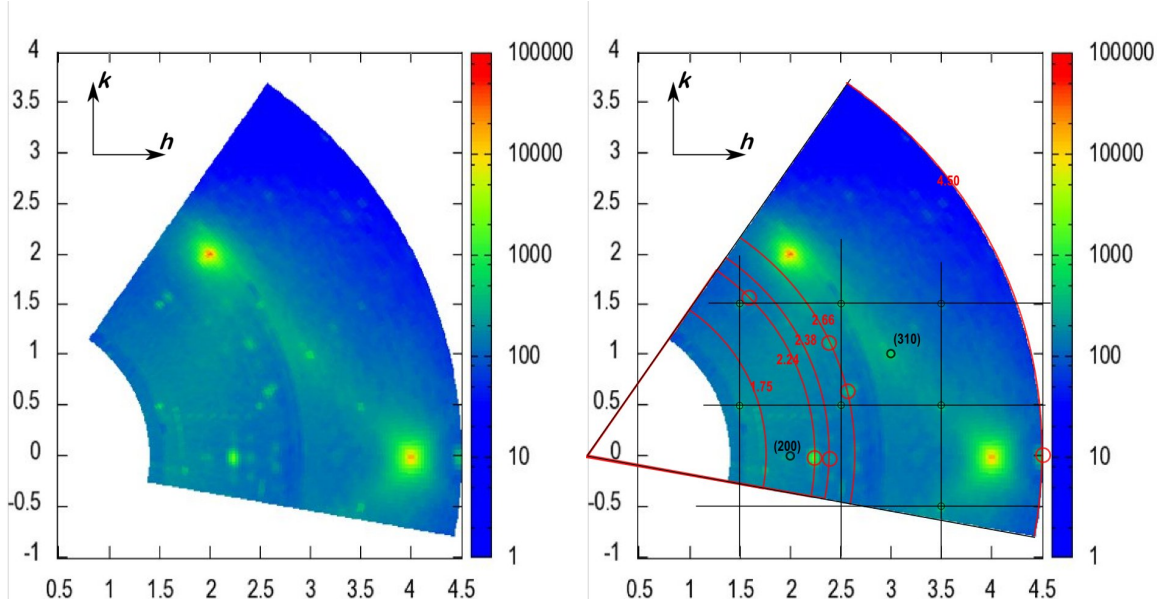


FIG. 3.40 : Cartographie d'une partie du plan $(hk0)$ de l'espace réciproque d'un échantillon recuit de $Ge_{0.94}Mn_{0.06}$. On a repéré les éléments importants sur la cartographie de droite, notamment les pics relatifs aux précipités de Ge_3Mn_5 (cercles rouges) et la reconstruction de surface de l'échantillon (réseau noir).

$[010]$ et $[100]$, et dans une moindre mesure sur les directions de la famille $\langle 110 \rangle$. La présence d'une raie (211) du Ge_3Mn_5 dans le plan $(hk0)$ du germanium avec des angles de 25° par rapport à la (100) du Ge s'explique par un axe c aligné sur la (010) du germanium. En revanche, pour justifier la présence d'une (211) à 14° de la (001) du Ge on doit supposer que l'axe c est aligné avec la direction $[1\bar{1}0]$ du germanium. On voit donc que les précipités de Ge_3Mn_5 ne s'orientent pas de façon complètement aléatoire, mais présentent une relation d'épitaxie avec le germanium avec plusieurs orientations possibles

3.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que pour le système GeMn, la technique d'épitaxie par jets moléculaire à basse température permet de s'affranchir de la présence des phases stables métalliques, rédhibitoires pour les applications en électronique de spin.

Nous avons également montré que même dans des conditions de dilution ($\sim 1\%$ Mn), la ségrégation importante du manganèse rend impossible par cette technique l'élaboration d'un semiconducteur magnétique *dilué* au sens strict du terme.

L'étude en microscopie électronique en transmission d'échantillons élaborés à des températures inférieures à 150°C a permis de mettre en évidence une nouvelle phase riche en manganèse, les nanocolonnes, qui sont des nanostructures unidimensionnelles

orientées dans la direction de croissance et entourées par une matrice de germanium quasi pur.

En nous intéressant à l'influence des paramètres de croissance sur les nanocolonnes, nous avons pu établir qu'il était possible de piloter dans une certaine mesure la taille, la densité, la structure cristalline et chimique de ces nano-objets tout en conservant la structuration colonnaire du film.

L'étude des premiers stades de croissance a révélé des mécanismes de ségrégation verticale du Mn (effet surfactant) précédant la ségrégation latérale qui conduit à la formation des nanocolonnes. Cet aspect n'a pas été étudié en détail, mais des expériences ultérieures permettant de mesurer les effets de la ségrégation (par de la spectroscopie Auger pour la ségrégation verticale, et de la spectroscopie tunnel (STM/STS) pour la ségrégation latérale) devraient permettre de comprendre les mécanismes de formation de ces nanocolonnes.

Nous avons néanmoins proposé un mécanisme de décomposition spinodale 2D comme une origine possible de la formation des nanocolonnes. Des simulations plus approfondies basées sur des calculs *ab initio* devraient permettre d'expliquer la croissance des colonnes et d'en comprendre la structure.

L'étude d'échantillons élaborés à plus haute température (200°C) ou recuits (au-delà de 250°C) a permis de mettre en évidence les précipités de Ge_3Mn_5 dont regorge la littérature, confirmant ainsi le caractère métastable des nanocolonnes.

Du fait de la structure cristalline des colonnes, apparemment très proche de la structure du germanium massif, et du fait de la petite taille des colonnes, l'étude plus poussée de leur structure cristalline par microscopie électronique en transmission ou par diffraction de rayons X fera probablement appel à la simulation des clichés et des spectres pour interpréter les très faibles variations observées par rapport au germanium massif.

Chapitre 4

Etude des propriétés magnétiques des couches de germanium-manganèse

L'étude des propriétés structurales nous a montré que dans le système GeMn, les atomes de manganèse peuvent être incorporés dans la matrice de germanium, dans des nanocolonnes riches en germanium ou dans des précipités de Ge_3Mn_5 . En conséquence, les propriétés magnétiques des couches de GeMn vont dépendre des phases contenant le manganèse.

Dans ce chapitre, on s'intéressera d'abord aux propriétés de la phase Ge_3Mn_5 , phase la plus stable du diagramme de phase de l'alliage binaire GeMn. A travers l'étude de Ge_3Mn_5 en couche mince et de précipités de Ge_3Mn_5 dans une matrice de Ge, on s'attachera à définir quelques propriétés fondamentales des matériaux magnétiques et particulièrement des objets magnétiques de faible dimensionnalité.

On étudiera ensuite en détail le cas des nanocolonnes riches en Mn élaborées à basse température. Ce système servira de base à la compréhension des propriétés d'échantillons plus complexes réalisés à plus haute température et présentant des mélanges de phases.

En s'appuyant sur la connaissance des propriétés des précipités de Ge_3Mn_5 et des nanocolonnes élaborées à basse température, on cherchera à comprendre les propriétés des couches de GeMn élaborées dans une gamme de conditions de croissance allant de 100 à 200°C pour la température de croissance et de 2 à 11% pour la concentration en Mn. En particulier, on montrera que, dans certaines conditions, il est possible de réaliser une phase colonnaire présentant des propriétés ferromagnétiques à des températures supérieures à 400 K.

4.1 Etude préliminaire : le Ge_3Mn_5

Avant de s'intéresser aux propriétés magnétiques des nanocolonnes de GeMn, il est nécessaire de décrire les propriétés de la phase plus connue : Ge_3Mn_5 . En effet cette phase est relativement récurrente dans les films de GeMn, et il est indispensable d'en connaître précisément les propriétés pour pouvoir s'en affranchir et comprendre le magnétisme des nanocolonnes.

Le composé Ge_3Mn_5 est connu depuis les années 1950 où Castelliz [30] a mis en évidence sa structure cristalline. Il a été montré par Zwicker [202] et Quigg [149] en 1955 que ce matériau est ferromagnétique, la température de Curie annoncée par Tawara [174] étant de 304 K, avec un moment magnétique moyen par atome de manganèse de $2.60 \mu_B/\text{Mn}$ à 4 K [97]. L'étude théorique de la structure du magnétisme à l'échelle atomique [96, 66] a montré l'existence de deux sites de Mn présentant des moments atomiques différents. Les valeurs annoncées par Forsyth et Brown [66] sont de $1.96 \mu_B/\text{Mn}$ et $3.23 \mu_B/\text{Mn}$ pour les sites Mn^1 et Mn^2 définis comme précédemment (cf. partie 3.4.2), ce qui donne un moment moyen de $2.72 \mu_B/\text{Mn}$.

4.1.1 Le Ge_3Mn_5 en couche mince monocristalline

Pour l'étude d'une couche mince de Ge_3Mn_5 , on a considéré l'échantillon GM201, préalablement caractérisé par microscopie électronique en transmission (cf. partie 3.2) et par EXAFS (cf. partie 3.4.2). On rappelle que cette couche est monocristalline, épitaxiée sur Ge(111), relaxée, et d'une épaisseur de 30 nm. Dans la figure 4.1, on a représenté l'évolution de l'aimantation à saturation de la couche de Ge_3Mn_5 avec la température et le cycle d'aimantation à 50 K. Ces mesures ont été réalisées avec un champ appliqué dans le plan de la couche.

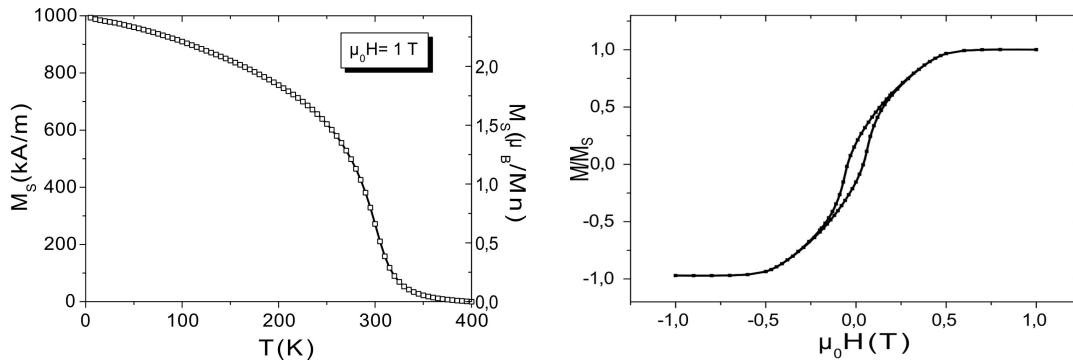


FIG. 4.1 : Courbe d'aimantation $M(T)$ réalisée sous un champ de 1 T (gauche) et cycle d'hystérésis $M(H)$ à $T = 50$ K (droite) d'une couche mince de Ge_3Mn_5 épitaxiée sur Ge(111).

Le cycle d'hystérésis présentant un champ rémanent est bien caractéristique d'une couche ferromagnétique. La courbe $M(T)$ réalisée sous un champ de 1 T nous donne une température de Curie $T_C = 295 \pm 5$ K ce qui est en accord avec les données de la littérature [193]. L'aimantation à saturation à basse température vaut $M_S(5 \text{ K}) = 992 \text{ kA/m}$ ce qui, normalisé par la quantité de manganèse donne $2.41 \mu_B/\text{Mn}$. Cette valeur est légèrement inférieure aux valeurs affichées par Forsyth [66] ($2.72 \mu_B/\text{Mn}$) et Kappel [97] ($2.60 \mu_B/\text{Mn}$) pour des matériaux massifs. Une explication possible à ce léger écart est l'état de contrainte dans le film de Ge_3Mn_5 : bien que la couche de Ge_3Mn_5 soit relaxée (cf. partie 3.2), il existe des contraintes non négligeables au voisinage de l'interface. Or, il a été montré par Terada *et al* [175] que l'état de contrainte dans le Ge_3Mn_5 peut en

faire chuter le moment à saturation de façon beaucoup plus importante que l'écart que nous mesurons ici. De même, dans des couches de Ge_3Mn_5 dopées au carbone, Gakdzik *et al* [74] ont montré que la contrainte en compression induisait une diminution significative du moment par atome de manganèse (de $2.6 \mu_B/\text{Mn}$ à $1.0 \mu_B/\text{Mn}$). Bien que notre couche de Ge_3Mn_5 soit relaxée, la déformation résiduelle du film pourrait être à l'origine du faible écart observé entre nos valeurs d'aimantation à saturation et certaines valeurs issues de la littérature pour des matériaux massifs.

Anisotropie d'une couche mince de Ge_3Mn_5

Sur la figure 4.2, on a représenté les cycles d'hystérésis de la couche de Ge_3Mn_5 à 100 K dans deux géométries : le champ est appliqué dans le plan de la couche ou perpendiculairement à celle-ci. On peut voir deux différences majeures entre la forme de ces deux cycles :

- L'aimantation rémanente (aimantation résiduelle en champ nul) est de l'ordre de 10% de l'aimantation à saturation dans la configuration parallèle. En revanche, elle est nulle dans la configuration perpendiculaire.
- La saturation est atteinte pour un champ appliqué de 0.5 T dans le plan, alors que dans la configuration perpendiculaire, il est nécessaire d'appliquer un champ de 1 T pour saturer l'échantillon.

On voit donc que la direction préférentielle de l'aimantation (spontanée) est dans le plan, et que sous champ, la couche s'aimante plus facilement dans le plan. On dira que la couche présente une *anisotropie magnétique planaire*.

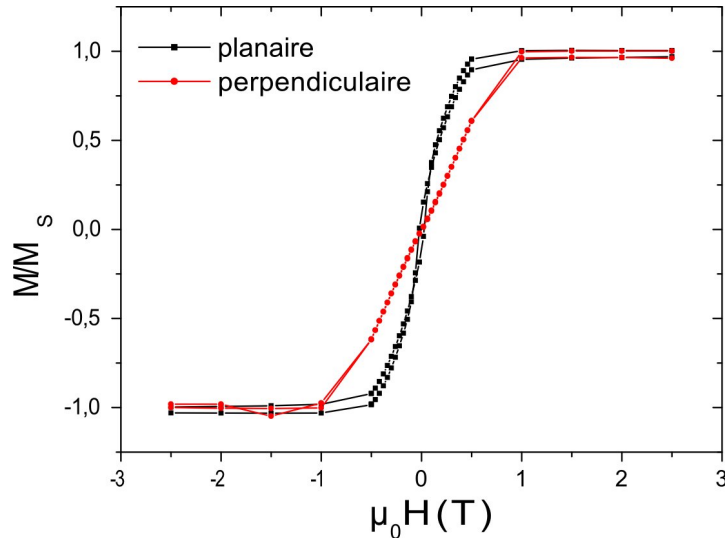


FIG. 4.2 : Cycles d'hystérésis à 100 K d'une couche de Ge_3Mn_5 en appliquant le champ dans le plan de la couche ou perpendiculairement à celle-ci.

On distingue généralement deux types d'anisotropie magnétique en fonction de leur origine :

- L'anisotropie magnétocristalline est liée à la structure cristalline du matériau. L'aimantation a généralement tendance à s'aligner avec certaines directions cristallographiques définies du cristal. L'anisotropie de surface et l'anisotropie magnétoélastique (induite par la déformation de la maille cristalline) sont des conséquences de l'anisotropie magnétocristalline.
- L'anisotropie de forme est liée à la morphologie de l'objet magnétique. Elle est induite par les interactions dipolaires à longue portée. Plus un objet est anisotrope (morphologiquement parlant), plus son anisotropie magnétique sera grande, l'aimantation ayant tendance à s'aligner avec la plus grande dimension de l'objet magnétique.

Pour un objet magnétique anisotrope, on distingue généralement des directions de facile aimantation, ou *axes faciles* et des directions de difficile aimantation dites *axes difficiles*.

Dans le cas de notre couche de Ge_3Mn_5 , la direction perpendiculaire au film est un axe difficile.

Ceci peut sembler en contradiction avec les mesures d'anisotropie réalisées dans le Ge_3Mn_5 massif par Tawara [174]. En effet, l'axe de facile aimantation généralement observé dans le massif est aligné avec l'axe c de la maille hexagonale de Ge_3Mn_5 qui dans notre cas est perpendiculaire à la surface du substrat. Pourtant, la compétition entre l'anisotropie magnétocristalline et l'anisotropie de forme induit ici une anisotropie résultante dans le plan de la couche.

Nous allons quantifier ici les différentes anisotropies dans notre système. De façon générale, l'énergie d'anisotropie d'un matériau peut se mettre sous la forme

$$E = K_{eff} \sin^2(\theta) \quad (4.1)$$

où θ est l'angle entre la direction de l'aimantation et l'axe facile et K_{eff} une constante d'anisotropie effective, résultant de la somme de toutes les anisotropies. Dans notre cas, l'anisotropie résultant de la compétition entre l'anisotropie de forme et l'anisotropie magnéto-cristalline, K_{eff} peut s'écrire

$$K_{eff} = K_{forme} - K_{MC} \quad (4.2)$$

où K_{forme} et K_{MC} sont respectivement les constantes d'anisotropie de forme et magnéto-cristalline.

D'autre part, on peut montrer que ce coefficient d'anisotropie effectif peut s'obtenir en calculant l'aire entre les courbes $M(B)$ pour les configurations parallèle et perpendiculaire.

$$K_{eff} = \int_0^{sat} (M_{\parallel} - M_{\perp}) dB \quad (4.3)$$

Le calcul à partir des courbes de la figure 4.2 donne $K_{eff} = 2.1 \times 10^5 \text{ J.m}^{-3}$

De plus la constante d'anisotropie de forme d'une couche mince peut se calculer simplement par la formule

$$K_{forme} = \frac{1}{2} \mu_0 M_S^2 = 6.2 \times 10^5 \text{ J.m}^{-3} \quad (4.4)$$

On peut alors déduire la constante d'anisotropie magnétocristalline : $K_{MC} = 4.1 \times 10^5 \text{ J.m}^{-3}$. Cette valeur est identique à la valeur donnée par Tawara [174] pour du Ge_3Mn_5 massif ($4.2 \times 10^5 \text{ J.m}^{-3}$).

Dans le tableau 4.1 on a récapitulé les valeurs de température de Curie, aimantation à saturation et anisotropie obtenues pour notre couche de $\text{Ge}_3\text{Mn}_5/\text{Ge}(111)$ ainsi que celles annoncées dans la littérature pour le matériau massif

	$T_C(\text{K})$	aimantation à saturation (μ_B/Mn)	constante d'anisotropie magnétocristalline (J.m^{-3})
Ge_3Mn_5 massif	304 K [174]	2.60 μ_B/Mn [97], 2.40 μ_B/Mn [174], 2.72 μ_B/Mn [66]	$4.2 \times 10^5 \text{ J.m}^{-3}$ [174]
$\text{Ge}_3\text{Mn}_5/\text{Ge}(111)$ couche mince	295 K	2.4 μ_B/Mn	$4.1 \times 10^5 \text{ J.m}^{-3}$

TAB. 4.1 : Comparaison des propriétés magnétiques caractéristiques d'une couche mince de Ge_3Mn_5 épitaxiée sur $\text{Ge}(111)$ avec les données de la littérature pour du Ge_3Mn_5 massif

4.1.2 Le Ge_3Mn_5 sous forme de précipités métalliques

Dans la partie 3.6, on a montré qu'un film de nanocolonnes de GeMn , sous l'effet d'un recuit, précipitait pour former des précipités semi-cohérents dans une matrice de germanium. Si la diffraction $\theta - 2\theta$ ne permettait pas de savoir s'il s'agissait de précipités de Ge_3Mn_5 ou $\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$, l'indexation des pics la cartographie du plan (hk0) de l'espace réciproque du germanium nous avait permis de conclure qu'il s'agissait de Ge_3Mn_5 et non $\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$. La courbe d'aimantation à saturation $M(T)$ représentée sur la figure 4.3 confirme qu'il ne s'agit pas de $\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$. En effet, le $\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$ présente une phase antiferromagnétique en dessous de 150 K [191, 13] alors que les précipités responsables de l'aimantation dans cet échantillon sont ferromagnétiques entre 5 et 300 K.

De plus, on peut (moyennant une renormalisation liée à la différence de quantité de matériau magnétique) superposer entre 70 K et 300 K l'aimantation à saturation de cet échantillon avec la $M(T)$ précédemment établie pour la couche mince de Ge_3Mn_5 ¹ (Fig. 4.3). La mesure d'aimantation à saturation confirme donc les résultats des mesures de diffraction de rayons X, et la phase cristalline des précipité est bien Ge_3Mn_5 .

Cependant, la contribution supplémentaire visible à basse température (<50 K) ne peut être attribuée à la phase Ge_3Mn_5 . En revanche, on peut associer cette contribution à la présence d'atomes de Mn *isolés* dans la matrice de germanium, et présentant un

¹Le faible écart visible entre 250 K et 300 K est lié au caractère superparamagnétique des précipités qui sera étudié plus loin. Au voisinage de la température de blocage, les précipités superparamagnétiques sont plus difficile à saturer que la couche mince.

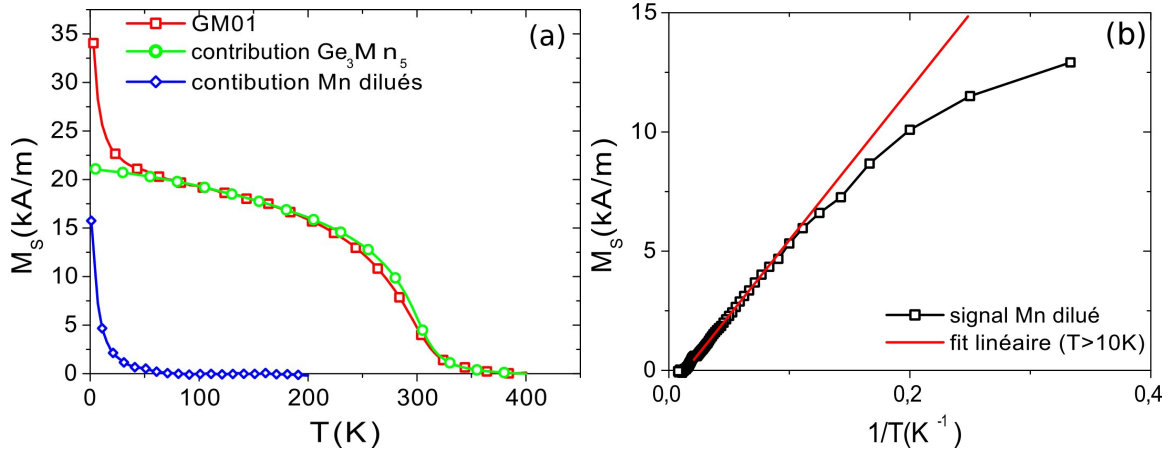


FIG. 4.3 : Courbe d'aimantation à saturation d'un échantillon de précipités de Ge_3Mn_5 dans une matrice de germanium (GM01) mesurée sous un champ de 1 T. On a décomposé cette aimantation en deux contributions : la phase Ge_3Mn_5 et les ions Mn dilués dans la matrice. Sur la figure de droite, on a fitté la seconde contribution par une loi de Curie.

comportement paramagnétique. Nous allons estimer à partir de cette courbe la quantité de Mn dilués dans la matrice de Ge.

On peut montrer que le comportement d'atomes paramagnétiques isolés suit la fonction de Brillouin.

En posant m_0 le moment par atome à saturation, on a

$$m = m_0 \mathbf{B}_J \left(\frac{m_0 B}{k_B T} \right) \quad (4.5)$$

avec

k_B la constante de Boltzmann

T la température en K

B le champ appliqué en T

\mathbf{B}_J la fonction de Brillouin étant définie par

$$\mathbf{B}_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left(\frac{2J+1}{2J} x \right) - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{1}{2J} x \right) \quad (4.6)$$

où J est le nombre quantique de spin.

Pour des valeurs de B/T faibles, on peut développer la fonction de Brillouin au premier ordre et simplifier l'écriture du moment par atome :

$$m = \frac{J+1}{3J} \frac{m_0^2}{k_B} \frac{B}{T} \quad (4.7)$$

En définissant la susceptibilité paramagnétique comme le rapport $\chi_{para} = M/H$, on peut écrire :

$$\frac{1}{\chi_{para}} = \frac{T}{\mu_0 C_J} \quad (4.8)$$

avec C_J la constante de Curie atomique qui ne dépend que de la nature de l'atome considéré $\left(C_J = \frac{J+1}{3J} \frac{m_0^2}{k_B}\right)$

Moyennant certaines hypothèses sur le moment des atomes de manganèse paramagnétiques, on peut déduire la quantité de manganèse dans la matrice, et extrapoler la quantité et le moment porté par les atomes de Mn dans les précipités.

- En supposant que les atomes de Mn de la matrice sont effectivement dans le même état que l'atome de Mn isolé (ce qui est le cas des atomes en sites interstitiels dans le germanium), on a $J = 5/2$ et $m_0 = 5 \mu_B$. Dans la figure 4.3(b), on a représenté le fit de la partie strictement paramagnétique de la figure 4.3(a) par la loi 4.7. Connaissant ainsi le moment paramagnétique de l'échantillon et le moment par atome paramagnétique de Mn, on peut remonter à la quantité de Mn paramagnétique. On obtient une concentration de Mn paramagnétique dans la matrice de 1% (le volume des précipités étant inférieur à 10% de celui de la couche, il est négligé dans ce calcul). L'échantillon contenant en moyenne 6% de Mn, on voit que 16% des atomes de Mn se trouvent dans la matrice de Ge, alors que les 84% restant sont concentrés dans les précipités. Sachant cela et connaissant le moment à saturation induit par les précipités (fig. 4.3(a)), on peut remonter au moment par atome de Mn dans les précipités, ce qui nous donne $1.0 \mu_B/\text{Mn}$.
- On peut également supposer que les atomes de Mn se trouvent en substitution dans la matrice de germanium. On a alors $m_0 = 3 \mu_B$. De la même façon qu'au dessus, on calcule la concentration de Mn substitutionnels dans la matrice ce qui nous donne 2.2% (36% de la quantité totale de manganèse contenue dans l'échantillon). Sous cette hypothèse, on calcule un moment par atome de Mn dans les précipités de $1.35 \mu_B/\text{Mn}$
- Cependant, les travaux de Continenza *et al* ont permis de montrer *ab initio* que dans le système GeMn , les configurations énergétiquement les plus stables sont des assemblages de substitutionnels et d'interstitiels. Dans ces configurations, des alignements antiferromagnétiques des différents atomes diminuent considérablement le moment moyen par atome de manganèse. Dans ce cas, la concentration de Mn dans la matrice serait bien supérieure à celles calculées dans les deux cas précédents, et le moment moyen par atome de Mn dans les précipités serait également plus grand, et donc plus proche de celui du Ge_3Mn_5 massif ($2.4 - 2.7 \mu_B/\text{Mn}$).

Le superparamagnétisme

Le superparamagnétisme est un phénomène caractéristique des particules magnétiques de taille nanométrique. Revenons d'abord sur les aspects théoriques de ce phénomène pour voir dans quelle mesure il permet de décrire les propriétés magnétiques des précipités de Ge_3Mn_5 en matrice de germanium.

Considérons un objet ferromagnétique de petite taille (typiquement quelques nanomètres), monodomaine et d'anisotropie uniaxiale. Dans le cas de nos précipités de Ge_3Mn_5 , on considère que les particules sont sphériques. L'anisotropie de forme est alors négligeable, alors que la structure hexagonale du cristal impose une forte anisotropie magnétocristalline. L'énergie d'anisotropie étant dans notre cas dominée par une anisotropie de volume elle peut s'écrire $K_1 V \sin^2(\theta)$ avec K_1 la constante d'anisotropie, V le volume et θ l'angle entre l'aimantation et l'axe facile. L'énergie magnétique de la particule peut s'écrire comme la somme de son énergie d'anisotropie magnétique et de l'énergie Zeeman :

$$E = K_1 V \sin^2 \theta - \mu_0 H V M_s \cos(\theta - \Phi) \quad (4.9)$$

où Φ est l'angle entre l'axe facile et le champ extérieur \vec{H} , V le volume de la particule, et M_s son aimantation à saturation.

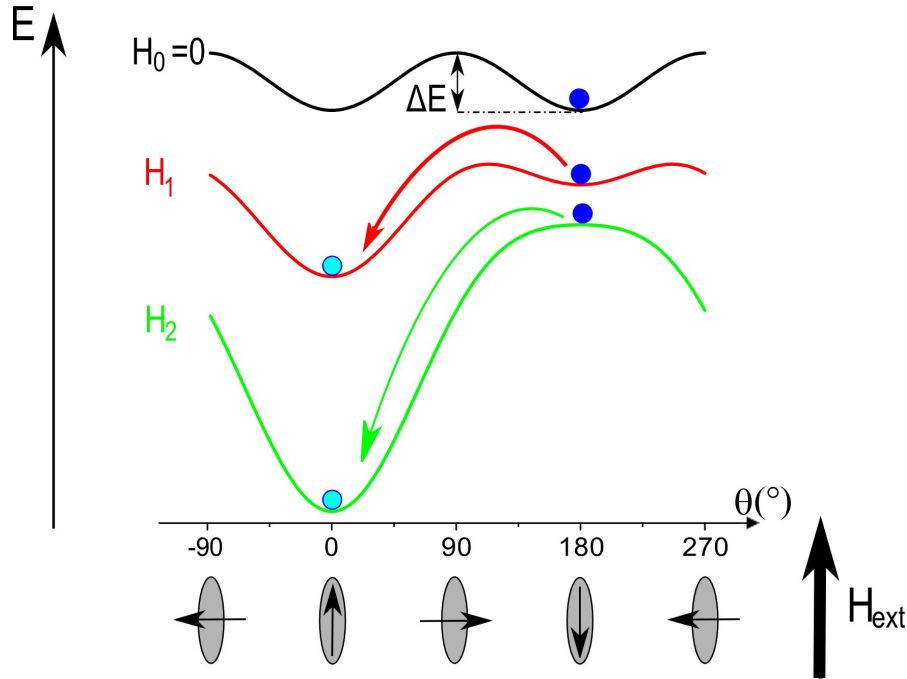


FIG. 4.4 : Comportement d'une particule d'anisotropie uniaxiale dans un champ magnétique H_{ext} appliqué parallèlement à la direction de facile aimantation et de sens opposé à l'aimantation ($0=H_0 < H_1 < H_2$). On a représenté une particule ellipsoïdale pour symboliser la direction de l'axe facile, bien que dans le cas des précipités sphériques, l'anisotropie uniaxiale soit d'origine magnétocristalline.

Les états d'équilibre de la particule sont définis par les minima de la fonction E (cf. fig. 4.4)

Si le champ appliqué est nul, l'énergie de la particule se réduit à son énergie d'anisotropie, et les deux états stables correspondent aux aimantations vérifiant $\theta = 0^\circ$ ou

$\theta = 180^\circ$. Dans la figure 4.4 on a représenté l'énergie magnétique de la particule en fonction de l'angle θ et du champ appliqué, ce champ étant appliqué dans cet exemple le long de l'axe facile. On peut définir une barrière de potentiel ΔE qui s'oppose au passage d'un état stable à l'autre. Il est relativement clair qu'en appliquant un champ extérieur, l'un des états devient plus stable, et que si le champ appliqué est suffisamment important, il ne reste plus qu'un état stable, l'aimantation de la particule se retournant inévitablement.

On parle de superparamagnétisme lorsqu'il existe une température pour laquelle l'énergie thermique devient comparable avec la barrière de potentiel (à champ nul) entre les états stables. On appelle cette température *température de blocage* notée T_B .

- pour $T \ll T_B$, la particule est ferromagnétique, et sans champ extérieur, son aimantation n'évolue pas avec le temps
- pour $T \gtrsim T_B$, l'énergie thermique permet à la particule de passer d'un état stable à l'autre. A tout instant, la particule reste ferromagnétique (*ie* les moments atomiques de spin restent alignés), mais la moyenne temporelle de l'aimantation, $\langle M \rangle$ est nulle. La particule est alors dans un état dit *superparamagnétique* dans la mesure où elle se comporte comme un atome paramagnétique, à ceci près qu'elle porte un moment considérablement plus important.

On peut définir le temps de relaxation de l'aimantation d'une particule par une loi d'activation thermique

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (4.10)$$

où $1/\tau_0$ est généralement appelée fréquence d'essai et est de l'ordre de $10^9 - 10^{10}$ Hz. Notons τ_{mes} le temps de mesure de l'aimantation. Pour $\tau_{mes} \ll \tau$, la particule est vue dans son état figé ferromagnétique ; en revanche, pour $\tau_{mes} \gg \tau$, la particule aura changé plusieurs fois d'état pendant la mesure si bien que l'aimantation mesurée sera nulle.

On peut relier la température de blocage au temps de mesure par la formule

$$T_B = \frac{\Delta E}{k_B \ln \left(\frac{\tau_{mes}}{\tau_0} \right)} = \frac{K_1 V}{k_B \ln \left(\frac{\tau_{mes}}{\tau_0} \right)} \quad (4.11)$$

Comme on le voit, la température de blocage est proportionnelle au volume de la particule.

Si l'on considère maintenant une population de particules présentant une certaine dispersion en taille, elles vont également présenter la même distribution dans leur température de blocage. Ainsi pour une température de mesure située dans la distribution des températures de blocage, certaines particules sont ferromagnétiques (ou bloquées) et d'autres sont superparamagnétiques.

Il existe un protocole de mesure permettant de mettre en évidence une population de particules superparamagnétiques grâce à un magnétomètre : le protocole ZFC-FC (Zero Field Cooled-Field Cooled) (cf. fig. 4.5). L'échantillon est refroidi sans champ jusqu'à une température inférieure à la température de blocage. Un faible champ est appliqué de façon à dissymétriser les puits de potentiel sans abaisser trop la barrière de potentiel. La température étant inférieure à la température de blocage, les particules restent

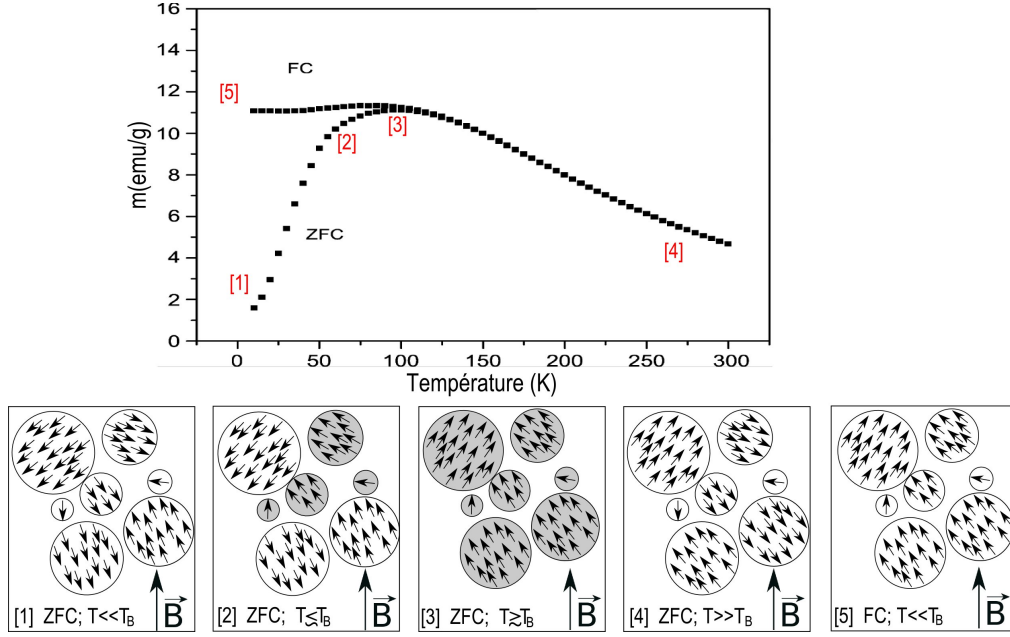


FIG. 4.5 : *Mesure Zero Field Cooled - Field Cooled (ZFC-FC) d'un échantillon de particules de Fe_3O_4 d'après [29]. On a schématisé sous le graphe l'évolution de l'état d'aimantation d'un système de nanoparticules superparamagnétiques pendant une mesure ZFC-FC. Dans cet échantillon, la température de blocage est de l'ordre de 100 K.*

bloquées. L'aimantation initiale est alors nulle. L'augmentation de la température au dessus de la température de blocage permet aux particules d'acquérir l'énergie suffisante pour aligner leur moment avec le champ extérieur, si bien que l'on voit l'apparition d'un moment global. Si l'on continue à augmenter la température, l'augmentation de l'agitation thermique entraîne une diminution du moment en $1/T$. Lors d'une redescente en température sous le même champ extérieur, les particules vont se rebloquer, mais dans l'état aligné cette fois, si bien que les courbes ZFC et FC sont disjointes en dessous de la température de blocage. Cette irréversibilité est caractéristique d'une population de particules superparamagnétiques. De la forme de la courbe ZFC, on peut remonter à la distribution de températures de blocage, qui est fonction de la distribution de taille des particules.

Sur la figure 4.6, on a représenté la mesure ZFC-FC de l'échantillon GM01 contenant des précipités de Ge_3Mn_5 . Comme on le voit, les courbes ZFC et FC sont disjointes, ce qui traduit le caractère superparamagnétique des précipités. Cependant, d'après les micrographies TEM, la dispersion de taille des précipités est relativement importante (diamètre compris entre 5 nm et 18 nm). En supposant que l'anisotropie magnétique est gouvernée par l'anisotropie magnétocristalline (les précipités étant sphériques), et en admettant que la constante d'anisotropie soit la même que dans le massif, on peut par la formule 4.11 remonter à la température de blocage des précipités. Pour des précipités de 5 nm de diamètre, on obtient une température de blocage de 77 K, ce qui est cohérent

4.2 Propriétés magnétiques des nanocolonnes de GeMn élaborées à basse température (<120°C)

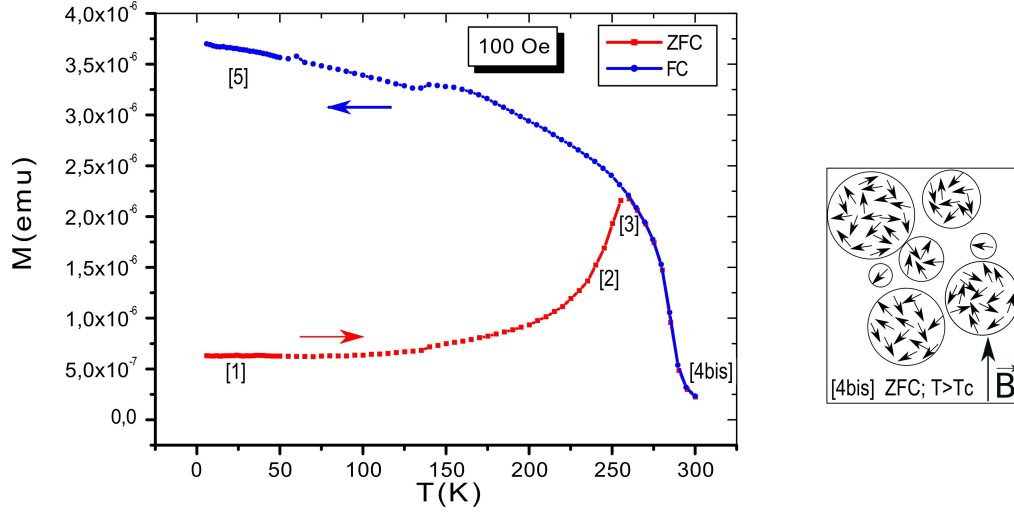


FIG. 4.6 : *Mesure zero field cooled - field cooled (ZFC-FC) d'un échantillon GM01 contenant des précipités de Ge_3Mn_5 dans une matrice de germanium. Dans ce cas, la température de blocage d'une partie des particules est supérieure à la température de Curie (300 K), si bien que l'état [4bis] ne correspond plus à un état superparamagnétique, mais à un état strictement paramagnétique*

avec la mesure 4.6 puisque la ZFC commence à augmenter vers 100 K. Pour des précipités de 18 nm de diamètre, on obtient une T_B de 3600 K ce qui est très supérieur à la température de Curie du Ge_3Mn_5 ($T_C \sim 300$ K). Ainsi, ces précipités restent dans l'état bloqué jusqu'à la température de Curie. On considèrera que ces précipités pour lesquels $T_B > T_C$ sont ferromagnétiques, puisqu'à faible champ, leur aimantation ne se renverse pas avec l'augmentation de la température.

4.2 Propriétés magnétiques des nanocolonnes de GeMn élaborées à basse température (<120°C)

Dans cette partie, on s'attachera à l'étude des échantillons réalisés à des températures de croissance de l'ordre de 100°C. On montrera que dans ces conditions, le magnétisme est dominé par les propriétés des nanocolonnes superparamagnétiques et des atomes de Mn paramagnétiques dilués dans la matrice de Ge. Les propriétés de ce “*système modèle*” que sont les nanocolonnes épitaxiées à basse température permettront l'interprétation des propriétés magnétiques d'échantillons élaborés dans une plus vaste gamme de températures, ce que nous verrons dans la partie 4.3.

4.2.1 Identification des phases magnétiques

Pour détecter les différentes phases présentes dans un échantillon, le plus simple reste d'étudier les courbes d'aimantation à saturation en fonction de la température ($M(T)$).

De cette façon, on peut généralement identifier les différentes phases ferromagnétiques par leur température de Curie et les contributions paramagnétiques dans la tendance hyperbolique à très basse température (< 30 K).

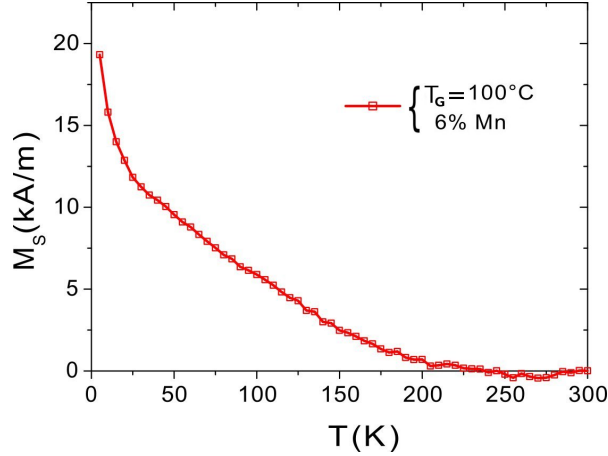


FIG. 4.7 : Aimantation à saturation d'une couche de GeMn contenant 6% de Mn et réalisée à 100°C (champ appliqué 2 T).

Sur la figure 4.7, on a représenté l'aimantation à saturation d'une couche de $\text{Ge}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}$ élaborée à 100°C . Sur cette courbe, on peut distinguer deux contributions différentes à l'aimantation à saturation :

- Une contribution ferromagnétique qui disparaît autour de 200 K. On attribue ce signal à la présence de nanocolonnes riches en Mn dans l'échantillon. On verra par la suite (cf. 4.2.2) que les colonnes responsables de cette contribution sont en réalité superparamagnétiques.
- Une contribution paramagnétique qui est également significative pour des températures inférieures à 25 K. Ce signal est caractéristique des atomes de Mn dilués dans la matrice de germanium, comme on a pu le voir dans la partie 4.1.2.

Evolution avec la concentration

Nous avons vu dans la partie 3.3.3 que lors de la croissance de GeMn à basse température, la concentration ne modifie pas vraiment la structure colonnaire des couches, mais joue principalement sur la densité des colonnes, et sur leur taille pour des concentrations supérieures à 5%. Sur la figure 4.8, on a représenté les courbes $M(T)$ pour 4 échantillons réalisés à 100°C et contenant entre 4% et 11.3% de Mn. Pour pouvoir comparer ces courbes, l'aimantation a été renormalisée en μ_B/Mn .

On retrouve les deux contributions ferromagnétique ($T_C \sim 200$ K) et paramagnétique, mais il est intéressant de remarquer que le rapport entre les deux change considérablement avec la concentration en manganèse : l'augmentation de la concentration de Mn tend à augmenter la contribution ferromagnétique, si bien que la partie paramagnétique devient quasiment négligeable, même à basse température. On peut comprendre cela au vu de l'étude structurale réalisée dans la partie 3.3.3. En effet, l'augmentation de

4.2 Propriétés magnétiques des nanocolonnes de GeMn élaborées à basse température (<120°C)

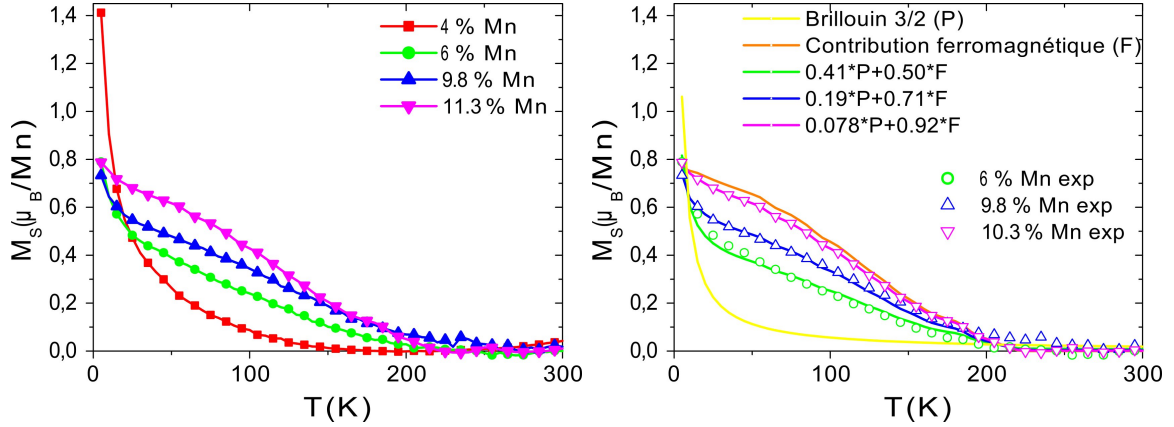


FIG. 4.8 : Evolution de l'aimantation à saturation de couches élaborées à 100°C pour des concentrations comprises entre 4 et 11.3%. L'aimantation a été renormalisée par la quantité de Mn pour visualiser l'évolution avec la concentration. A droite, fit des valeurs expérimentales pour 6%, 9.8% et 11.3% de Mn par des combinaisons linéaires d'une contribution ferromagnétique et une fonction de Brillouin 3/2

la concentration de Mn augmente globalement la quantité de matériau ferromagnétique que ce soit par la densification ou l'augmentation du diamètre des colonnes. Ainsi, si la concentration dans la matrice et les colonnes n'évoluent pas avec la concentration moyenne, l'augmentation de cette dernière induit une augmentation de matériau ferromagnétique et donc du signal ferromagnétique. Cependant, pour essayer de quantifier les deux contributions, on a décomposé l'aimantation à saturation en ses composantes ferromagnétiques et paramagnétiques (Brillouin 3/2). Pour des concentrations supérieures à 4%, il est possible de fitter relativement bien les données expérimentales par une combinaison linéaire d'un signal paramagnétique et d'un signal ferromagnétique (courbes jaunes et oranges sur la figure 4.8). Les résultats de ce fit mettent en évidence que l'augmentation de la concentration moyenne en Mn induit une diminution du signal paramagnétique supérieure à celle simplement induite par la diminution du volume de la matrice. En effet, il semble que les atomes de Mn dilués représentent de l'ordre de 45% de la quantité totale de Mn dans l'échantillon contenant 6% de Mn, ce qui représenterait une concentration de 3% dans la matrice. Pour les échantillons contenant 9.8% et 11.3% de Mn, la concentration de Mn dilué dans la matrice devient respectivement 2% et 1%. Il semble donc que l'augmentation de la concentration moyenne de Mn a pour conséquence un appauvrissement de la concentration résiduelle dans la matrice. Il est cependant important de remarquer que ce modèle simpliste est très discutable. En effet, il ne permet clairement pas de modéliser les échantillons contenant moins de 4% de Mn. Il est possible que ce problème soit lié au caractère superparamagnétique des colonnes, phénomène d'autant plus important que le volume des colonnes est petit, et donc la concentration de Mn faible. Les propriétés magnétiques des colonnes s'en trouvant modifiées, il devient impossible de fitter le comportement global de l'échantillon

par une combinaison linéaire d'une contribution ferromagnétique et paramagnétique.

Les atomes de Mn dans la matrice ne présentant qu'un comportement paramagnétique, on s'intéressera préférentiellement au magnétisme des colonnes dans ce qui va suivre.

4.2.2 Superparamagnétisme des nanocolonnes

De par leur petite taille, on peut s'attendre à ce que les colonnes présentent un comportement superparamagnétique. Pour le montrer, on a tracé en figure 4.9 la courbe ZFC-FC d'un échantillon réalisé à 115°C et contenant 11.3% de Mn.

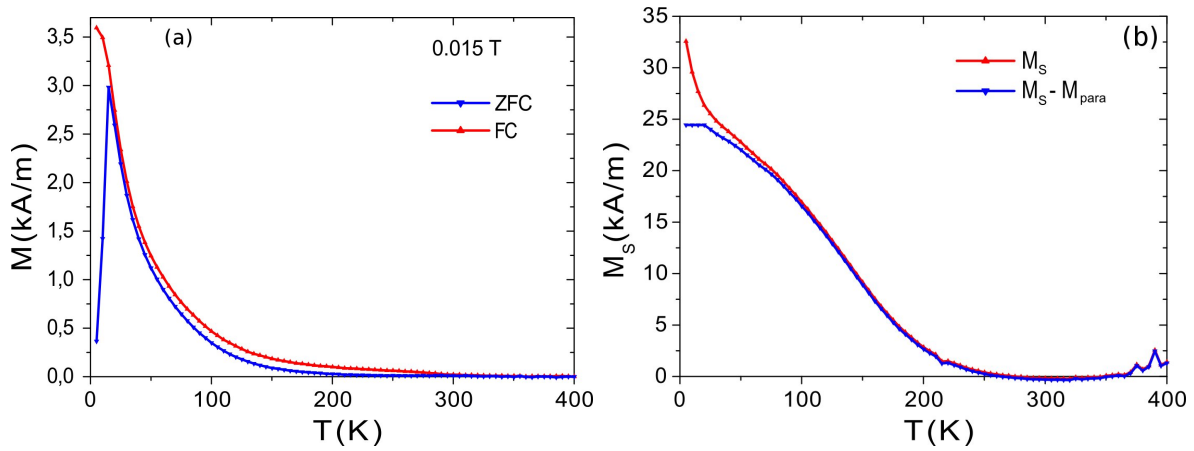


FIG. 4.9 : (a) Mesure ZFC-FC de l'échantillon GM100 élaboré à 115°C et contenant 11.3% de Mn, et (b) aimantation à saturation du même échantillon. On a également tracé en bleu l'aimantation à saturation après avoir retranché la composante paramagnétique liée à la matrice.

Cette mesure a été réalisée sous un champ magnétique de 0.015 T, ce qui permet de s'affranchir de la contribution des atomes paramagnétiques de la matrice. Sur la courbe ZFC, un pic très fin est visible à une température de 15 K. On peut attribuer ce pic au caractère superparamagnétique des nanocolonnes. La finesse du pic reflète une distribution de taille des nanocolonnes extrêmement étroite ce qui est en accord avec les clichés de microscopie électronique en transmission réalisés sur les échantillons élaborés à basse température (partie 3.3.2). Une seconde irréversibilité beaucoup moins marquée est visible à 300 K : elle est probablement due à la présence en très faible quantité de précipités de Ge_3Mn_5 non détectés en microscopie.

Il est possible de fitter la décroissance hyperbolique de la ZFC au-dessus de la température de blocage pour remonter à la *taille magnétique* (moment à saturation) moyenne des nanocolonnes superparamagnétiques [77].

On a vu (partie 4.1.2) que dans un système d'atomes paramagnétiques, l'aimantation est décrite par la fonction de Brillouin d'ordre J : \mathbf{B}_J . Dans le cas de particules superparamagnétiques composées d'un grand nombre d'atomes, l'aimantation moyenne est décrite par la fonction de Langevin

$$\mathbf{L}(x) = \lim_{J \rightarrow +\infty} \mathbf{B}_J(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad (4.12)$$

En moyenne, la projection (dans la direction du champ) du moment d'une particule dont le moment à saturation s'écrit $\mu_s(T)$ est alors donné par l'équation

$$\mu(T) = \mu_s(T) \mathbf{L} \left(\frac{\mu_s(T) B}{k_B T} \right) \quad (4.13)$$

Pour des faibles valeurs de champ (ce qui est le cas de la ZFC), et des températures relativement hautes (ce qui est généralement le cas au dessus de la température de blocage), on peut utiliser le développement limité de la fonction de Langevin ($\mathbf{L}(x) \sim x/3$), si bien que le moment moyen d'une particule peut s'écrire

$$\mu(T) = (\mu_s(T))^2 \frac{B}{3k_B T} \quad (4.14)$$

En notant $m(T) = N\mu(T)$ le moment d'un échantillon contenant N particules, et en écrivant $\mu_s(T) = \mu_s(0) \frac{m_s(T)}{m_s(0)}$, l'équation 4.14 peut désormais s'écrire

$$\chi_0(T) = \frac{m(T)}{m_s(T)} \frac{m_s(0)}{m_s(T)} \frac{1}{B} = \frac{\mu_s(0)}{3k_B T} \quad (4.15)$$

où $\chi_0(T)$ est la susceptibilité normalisée de l'échantillon.

L'inverse de la susceptibilité normalisée est alors une fonction linéaire de la température. En ajustant un modèle linéaire sur la susceptibilité inverse normalisée entre la température de blocage et la température de Curie, il est possible de calculer $\mu_s(0)$, le moment à saturation moyen des particules, *ie* leur taille magnétique.

Il est important de noter que la normalisation par l'aimantation à saturation vise à s'affranchir de la variation (d'origine ferromagnétique) de l'aimantation dans les particules, variations qui sont significatives en particulier à l'approche de la température de Curie. Pour cela, il est donc nécessaire de préalablement retrancher à la $m_s(T)$ mesurée, la contribution paramagnétique de la matrice avant de normaliser, ce que l'on a représenté sur la figure 4.9. Cette contribution a été logiquement modélisée par une fonction de Brillouin 3/2.

Pour réaliser le fit de la susceptibilité, on a considéré la partie *post*- T_B de la courbe ZFC de l'échantillon GM100. En effet, le champ appliqué lors de la ZFC est de 0.015 T, ce qui est assez faible pour que la dépendance de l'aimantation en champ soit linéaire, *ie* $\chi = \partial M / \partial H = M/H$.

Sur la figure 4.10, on a représenté le fit de la susceptibilité inverse normalisée pour des températures comprises entre 15 K et 120 K, ainsi que le résultat du fit sur la ZFC.

Comme on le voit, l'ajustement de la susceptibilité inverse par un modèle linéaire fonction de la température ne vérifie pas strictement l'équation 4.15 mais nécessite l'ajout d'une constante. L'équation 4.15 s'écrit alors

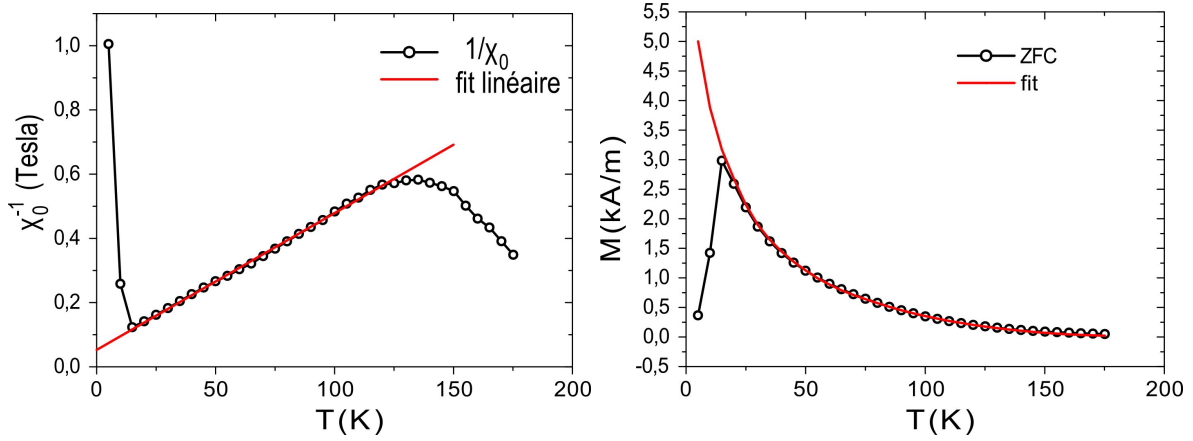


FIG. 4.10 : Représentation de l'inverse de la susceptibilité normalisée (définie par l'équation 4.15) de l'échantillon GM100 et fit linéaire associé pour $T > T_B$ (gauche). A droite, on a représenté la ZFC expérimentale avec le résultat du fit.

$$\frac{1}{\chi_0} = \frac{3k_B T}{\mu_s(0)} + \mu_0 H_{eff} \quad (4.16)$$

où $\mu_0 H_{eff}$ est homogène à un champ magnétique. Physiquement, on peut interpréter cette constante comme un champ effectif d'interaction entre les nanostructures qui sont magnétiquement couplées [34, 69]. Ce champ d'interaction peut être négatif dans le cas d'un couplage ferromagnétique entre les particules ou positif dans le cas d'un couplage antiferromagnétique.

Dans notre cas, le fit de l'aimantation planaire nous donne un moment moyen des particules de $1050 \mu_B$ et un champ effectif de 52 mT qui correspond à un couplage antiferromagnétique entre les colonnes. Le moment moyen est à comparer aux caractéristiques des nanocolonnes mesurées à partir des clichés de microscopie électronique en transmission. Si l'on considère une densité de l'ordre de 30000 colonnes par μm^2 et un film de 50 nm d'épaisseur, le moment à saturation mesuré précédemment (Fig. 4.9) nous donne un moment moyen par nanocolonne de l'ordre de $5000 \mu_B$. Cet écart significatif entre le moment des particules superparamagnétiques et le moment théoriques de nanocolonnes est probablement la conséquence d'une non-continuité des nanocolonnes du point de vue magnétique. Cette discontinuité des colonnes peut se traduire par l'existence de plusieurs particules la composant. De plus, l'écart entre les deux valeurs peut aussi s'expliquer par l'écart aux hypothèses du modèle considéré. En effet, le fit réalisé est basé sur la faible interaction des particules. Or le champ d'interaction antiferromagnétique déduit du fit (52 mT) ne peut être considéré comme négligeable.

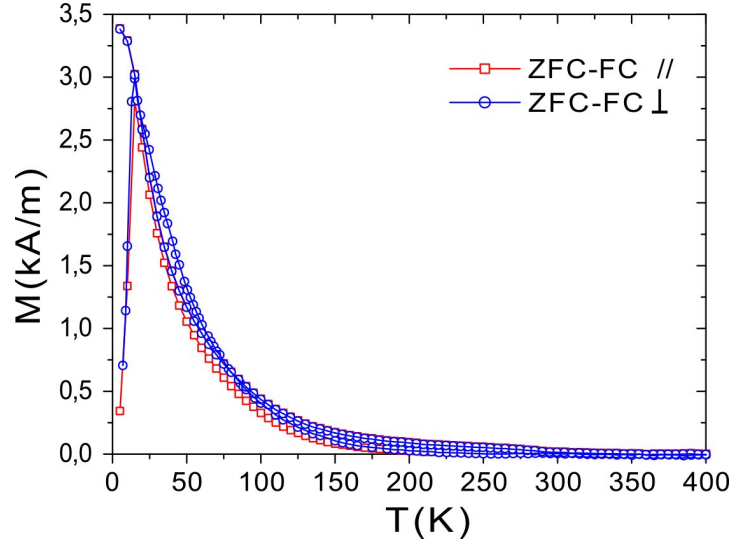


FIG. 4.11 : Mesures ZFC-FC de l'échantillon GM100 le champ étant appliqué dans le plan de la couche (carrés rouge) et perpendiculairement à celle-ci (rond bleus)

4.2.3 Anisotropie magnétique des nanocolonnes

Sur la figure 4.11, on a représenté les ZFC-FC de l'échantillon GM100 en configuration planaire ($M//[110]$) et perpendiculaire ($M//[001]$). Les mesures dans les deux configurations se superposent parfaitement. De la comparaison de ces deux courbes, on voit qu'aucune des deux directions ne semble privilégiée, ce qui fait penser à un matériau magnétiquement isotrope. D'autre part, dans la partie précédente, on a ajusté la susceptibilité avec un modèle de Langevin qui suppose que les particules ne présentent pas d'anisotropie magnétique. Des ajustements de modèles d'anisotropie uniaxiale ou cubique ont été également essayés sans qu'il ne soit possible de modéliser à la fois la susceptibilité planaire et perpendiculaire, ce qui nous amène soit à une anisotropie plus complexe, soit à une absence d'anisotropie magnétique.

Pourtant, la forme allongée des nanocolonnes aurait laissé supposer une forte anisotropie uniaxiale, dans la direction $[001]$, induite par l'anisotropie de forme des colonnes. On peut voir deux explications à cette absence d'anisotropie magnétique.

- Une compensation de l'anisotropie de forme par l'anisotropie magnétocristalline pourrait expliquer pourquoi le système semble isotrope. En effet, il existe probablement dans les colonnes de fortes contraintes qui peuvent induire une anisotropie magnéto-élastique dans le plan. Dans le GaMnAs [53] et le CdMnTe [106], il a été montré que la contrainte pouvait modifier fortement l'anisotropie magnétique.
- L'isotropie magnétique du matériau à l'échelle macroscopique peut également être la conséquence d'un couplage entre les colonnes. On a vu dans la partie précédente qu'il existait un champ d'interaction relativement important entre les colonnes. Un couplage antiferromagnétique entre des colonnes dont l'aimantation est le long des colonnes pourrait également participer à la modification de l'anisotropie globale

du système.

- Enfin, il n'est pas à exclure qu'il existe un axe d'anisotropie dans une direction autre que celles que nous avons sondées, mais qui ne nous est pas accessible dans la géométrie de notre magnétomètre à SQUID.

Cependant, la température de blocage étant proportionnelle à la constante d'anisotropie (cf. eq. 4.11), on pouvait raisonnablement s'attendre avec une température de blocage de 15K à une anisotropie très faible. Nous étudierons cet aspect plus en détail dans la partie 4.3.2.

4.3 Influence de la température de croissance sur les propriétés magnétiques des nanocolonnes

Nous avons vu dans le chapitre 3 que la température de croissance est un paramètre crucial dans la croissance des nanocolonnes, aussi bien du point de la morphologie globale du film épitaxié que de la structure cristalline propre des colonnes. Nous allons voir dans cette partie que l'influence de la température de croissance sur les propriétés magnétiques est également considérable.

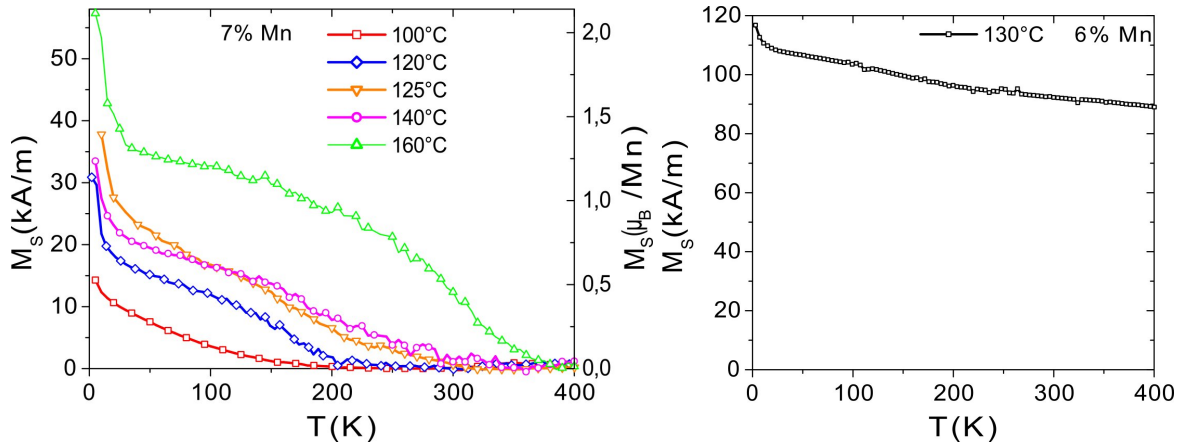


FIG. 4.12 : Evolution de la courbe d'aimantation à saturation $M_S(T)$ avec la température de croissance pour des échantillons contenant 7% de Mn. A droite, $M_S(T)$ d'un échantillon contenant 6% de Mn et élaboré à 130°C. (Mesures réalisées en configuration planaire sous un champ $\mu_0 H = 2$ T)

Pour donner un aperçu du rôle de la température de croissance sur les propriétés magnétiques on a représenté sur la figure 4.12, l'évolution des courbes d'aimantation à saturation d'échantillons de $\text{Ge}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}$ avec la température de croissance.

- On retrouve sur ces courbes les trois phases magnétiques étudiées jusqu'à présent :
- les atomes de Mn paramagnétiques dilués dans la matrice donnent un signal hyperbolique prépondérant à basse température ($\lesssim 30$ K) ;
 - les nanocolonnes superparamagnétiques dont la T_C est inférieure à 200 K ;

- les précipités de Ge_3Mn_5 , également superparamagnétiques, de $T_C \sim 300$ K, et responsables du signal magnétique au-delà de 200 K ;
- il existe également une phase haute T_C représentée sur le graphe de droite qui sera étudiée dans la partie 4.3.3.

A partir de l'évolution de ces courbes mesurées à 7% et 6% de Mn, nous allons définir quatre régimes de croissance en fonction de la température de croissance :

- $T_g < 120^\circ\text{C}$: croissances de petites colonnes superparamagnétiques. Ce régime de croissance a déjà été étudié dans la partie 4.2 ;
- $120^\circ\text{C} < T_g < 145^\circ\text{C}$: zone de transition colonnes- Ge_3Mn_5 ;
- $T_g > 145^\circ\text{C}$ formation majoritaire de précipités de Ge_3Mn_5 ;
- $T_g = 130^\circ\text{C}$ et 6% Mn : formation de nanocolonnes ferromagnétiques à haute température.

Il est important de noter que les paramètres de croissance n'agissent pas de façon indépendante sur les propriétés des films de GeMn, si bien qu'il est impossible d'établir une classification des phases magnétiques uniquement basée sur un des paramètres de croissance. Ce découpage basé sur la température de croissance permet de donner une tendance dans la formation des différentes phases. Cependant, il est possible même à haute température de limiter sous certaines conditions de concentration la formation de précipités.

4.3.1 Température de croissance intermédiaire ($120^\circ\text{C} < T_g < 145^\circ\text{C}$)

Pour des températures de croissance supérieures à 120°C , l'apparition d'une aimantation jusqu'à 300 K démontre la présence de la phase Ge_3Mn_5 . Cependant, on observe toujours une contribution liée à la présence de colonnes de GeMn riches en Mn. Sur la figure 4.13, on a représenté les courbes ZFC-FC d'un échantillon élaboré à 125°C , le champ magnétique étant appliqué dans le plan de la couche ou perpendiculairement à celui-ci. La ZFC-FC (fig. 4.13) étant mesurée à un champ relativement faible (0.015 T), on s'affranchit de la contribution paramagnétique des atomes de Mn dilués dans la matrice. On peut sur cette figure séparer deux contributions à l'aimantation : la contribution basse température ($T < 170$ K) est liée à la présence des nanocolonnes alors que la contribution haute température ($170 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$) est due aux précipités de Ge_3Mn_5 .

Contribution des colonnes

Comparons la contribution des nanocolonnes avec celle mesurée pour des nanocolonnes épitaxiées à basse températures (cf fig 4.11). On observe deux différences majeures dans le pic basse température de la ZFC : un décalage de la température de blocage de 15 K à 25 K, ainsi qu'un élargissement significatif de ce pic. On peut voir deux raisons à cela

- Le diamètre des colonnes a tendance à augmenter avec la température comme on l'a montré dans la partie 3.4. Ainsi, la température de blocage des nanocolonnes étant proportionnelle à leur volume, elle augmente également avec la température de croissance. De plus on a également observé en microscopie électronique en

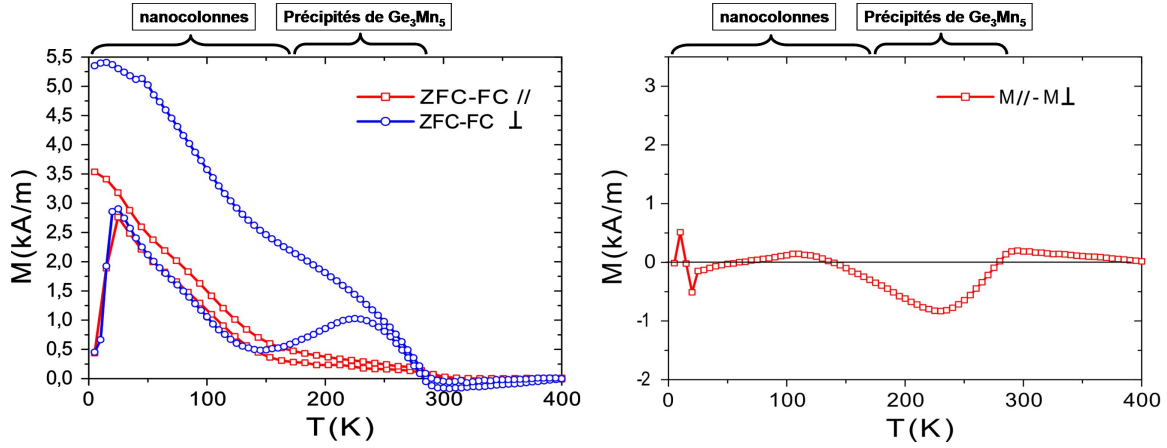


FIG. 4.13 : *Gauche : ZFC-FC en configuration planaire et perpendiculaire de l'échantillon GM55, élaboré à 125°C et contenant 7% de Mn. Droite : différence $M_{\parallel}-M_{\perp}$ des deux ZFC (mesures réalisées sous un champ appliqué de 0.015 T)*

transmission un élargissement significatif de la distribution de taille des nanocolonnes avec l'augmentation de la température de croissance et la concentration de Mn. Cet élargissement a pour conséquence un élargissement de la distribution des températures de blocage des nanocolonnes.

- D'autre part, on a vu dans la partie 4.2.2 que les objets magnétiques responsables des propriétés magnétiques du film, ont une taille magnétique au moins quatre fois inférieure à la taille magnétique d'une colonne continue. L'augmentation de la température de croissance peut avoir pour conséquence la formation de colonnes plus massives et continues, ce qui tend également à en augmenter la température de blocage.

De la même façon qu'à plus basse température de croissance, les colonnes présentent ici encore une absence totale d'anisotropie magnétique comme on peut le voir en comparant les ZFC mesurées dans le plan de la couche et perpendiculairement.

Contribution des précipités de Ge_3Mn_5

Contrairement aux nanocolonnes, les précipités de Ge_3Mn_5 responsables de la contribution entre 170 K et 300 K présentent une forte anisotropie magnétique hors plan. Cette anisotropie très marquée est d'origine magnéto-cristalline. En effet, dans l'ensemble, les précipités de Ge_3Mn_5 que l'on a pu observer en microscopie électronique en transmission sont de forme sphérique ce qui exclut la possibilité d'une quelconque anisotropie de forme. En revanche, la structure cristalline de Ge_3Mn_5 est fortement anisotrope, puisqu'elle est hexagonale, l'axe c de la maille hexagonale de Ge_3Mn_5 ayant tendance à s'aligner préférentiellement avec la direction $[001]$ du substrat de germanium. Cette orientation préférentielle des cristallites de Ge_3Mn_5 justifie l'existence d'une anisotropie perpendiculaire.

Il est intéressant de remarquer que la microscopie électronique en transmission et la diffraction de rayons X n'ont pas permis de mettre en évidence ces précipités de Ge_3Mn_5 pour des températures de croissance aussi basses. Par ces techniques de caractérisation structurale, la présence des précipités devient perceptible pour des températures de croissance supérieures à 150°C . Le SQUID nous permet de les mettre en évidence pour des températures de croissance de 125°C . C'est donc un outil de choix pour la détection de ces phases secondaires.

4.3.2 Haute température de croissance ($T_g > 145^\circ\text{C}$)

L'augmentation de la température au delà de 145°C induit une augmentation de la contribution liée aux précipités de Ge_3Mn_5 au détriment de la contribution des nanocolonnes. Dans cette partie, on va s'intéresser en particulier à des échantillons réalisés à 150°C , et présentant des concentrations comprises entre 2.3 et 11.3%

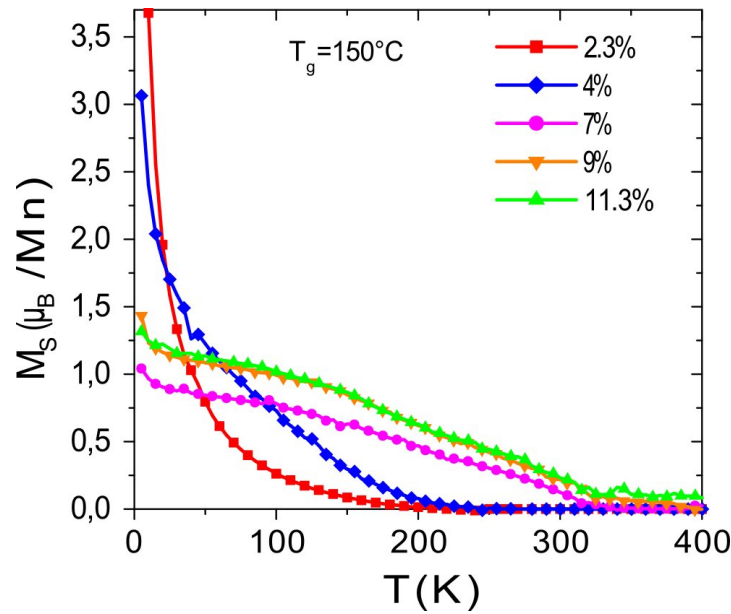


FIG. 4.14 : Evolution de la courbe d'aimantation à saturation $M_S(T)$ avec la concentration de manganèse pour des échantillons élaborés à 150°C (Mesure réalisée pour $\mu_0 H = 2 \text{ T}$)

Sur la figure 4.14 on a représenté les courbes d'aimantation à saturation pour 5 échantillons de concentration en Mn différentes. On a également représenté les ZFC-FC pour différentes concentrations sur la figure 4.15

Les échantillons contenant 2.3 et 4% de Mn présentent des quantités de précipités de Ge_3Mn_5 extrêmement faibles : en effet, sur l'aimantation à saturation rien ne permet de supposer qu'il existe du signal d'origine ferromagnétique au delà de 200 K. Cependant, les courbes ZFC-FC mettent en évidence une légère irréversibilité à 300 K, liée à la présence de cristallites de Ge_3Mn_5 superparamagnétiques, en très petite quantité.

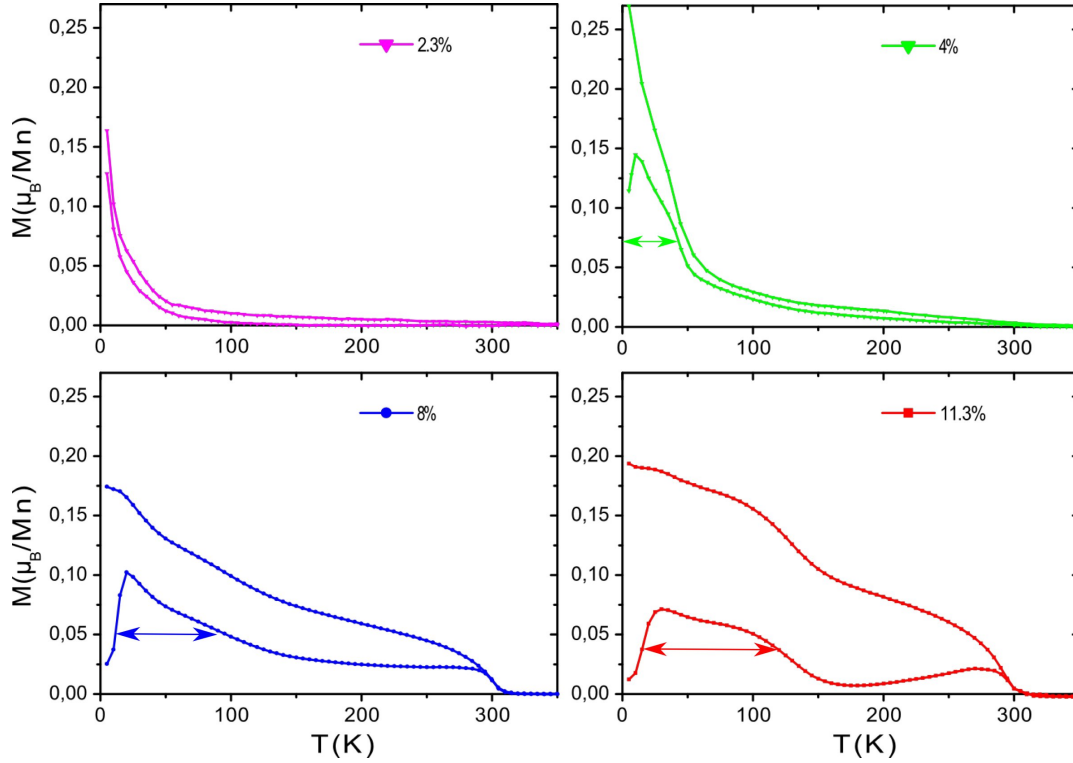


FIG. 4.15 : *Evolution de la ZFC-FC avec la concentration de manganèse pour des échantillons élaborés à 150°C ; les courbes ZFC-FC sont mesurées sous un champ de 0.015 T*

Sur ces échantillons peu concentrés, on observe comme à plus basse température, une proportion importante de Mn paramagnétique dilué dans la matrice. Cet effet est beaucoup plus marqué que pour les échantillons réalisés à 100°C. On peut donc penser que la température de croissance, si elle entraîne la formation de précipités pour les concentrations supérieures à 4%, favorise également l'incorporation du Mn dans la matrice pour des concentrations plus faibles.

En augmentant la concentration de Mn, on voit l'apparition d'un signal ferromagnétique jusqu'à 300 K caractéristique des précipités, qui devient prépondérant sur le signal issu du Mn paramagnétique, et des nanocolonnes.

D'autre part, on voit une forte dépendance de la forme du pic de la courbe ZFC avec la concentration de Mn. En particulier, on voit clairement un décalage vers les hautes températures, et un élargissement de ce pic. Dans le tableau 4.2 on a reporté les valeurs de température de blocage et de la largeur du pic avec la concentration.

Ces variations de la T_B et de sa distribution sont les conséquences de l'évolution de la taille des nanocolonnes à haute température avec la concentration de Mn que l'on a déjà étudiée dans la partie 3.4. Pour s'en convaincre, on a représenté sur le même graphe (fig. 4.16) l'évolution de la température de blocage et du volume des colonnes avec la concentration de manganèse. L'évolution de la température de blocage suit globalement celle du volume des nanocolonnes. En première approximation, on peut estimer que

concentration	2.3%	4%	8%	11.3%
T_B	<5 K	10 K	20 K	30 K
FWHM	<14 K	42 K	86 K	106 K

TAB. 4.2 : *Evolution des paramètres caractéristiques de la ZFC de colonnes élaborées à 150°C. On a pris pour température de blocage moyenne le maximum du pic dans la ZFC, et comme grandeur caractéristique de l'élargissement du pic, sa largeur à mi-hauteur (FWHM)*

$V/T_B \sim 60 \times 10^{-27} m^3 K^{-1}$ où V est le volume des nanocolonnes. Il est ainsi possible de remonter à un ordre de grandeur de la constante d'anisotropie des nanocolonnes.

Pour cela, il faut écrire l'énergie de blocage :

$$E_B = 25k_B T_B = KV \quad (4.17)$$

k_B étant la constante de Boltzmann

T_B la température de blocage

K la constante d'anisotropie des nanocolonnes

V le volume des nanocolonnes

ce qui nous donne des constantes d'anisotropie de l'ordre de 5 kJ/m³. Pour comparaison, rappelons qu'on considère que le fer a déjà une anisotropie très faible avec une constante d'anisotropie qui vaut 50 kJ/m³. Cela confirme le caractère isotrope des couches que nous avons déduit de la superposition des courbes de susceptibilité hors-plan et dans le plan.

4.3.3 Ferromagnétisme à haute température

Pour des conditions de croissance précises ($T_g=130^\circ\text{C}$ et $x=0.06$), nous avons pu observer la présence d'une phase ferromagnétique à haute température. La microscopie électronique en transmission, en haute résolution aussi bien qu'en spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (EELS) a montré la présence d'une structure colonnaire semblable à celle précédemment étudiée. Jusqu'à présent, nous n'avons pas pu trouver dans la structure (que ce soit en microscopie ou en diffraction) l'origine des propriétés magnétiques à l'ambiante, alors que les colonnes ont généralement des T_C inférieures à 200 K. Cependant des calculs *ab initio* réalisés par E. Arras et P. Pochet (CEA-Grenoble) ont pu montrer que les propriétés magnétiques des phases de GeMn étaient extrêmement sensibles aux positions qu'occupent les atomes de Mn dans la maille de Ge. Il est donc possible que les échantillons ferromagnétiques à l'ambiante présentent un arrangement particulier des atomes de Mn qui leur confère des propriétés ferromagnétiques au-delà 400 K.

Sur la figure 4.17, on a tracé l'aimantation à saturation d'un échantillon réalisé dans ces conditions et présentant cette phase haute T_C .

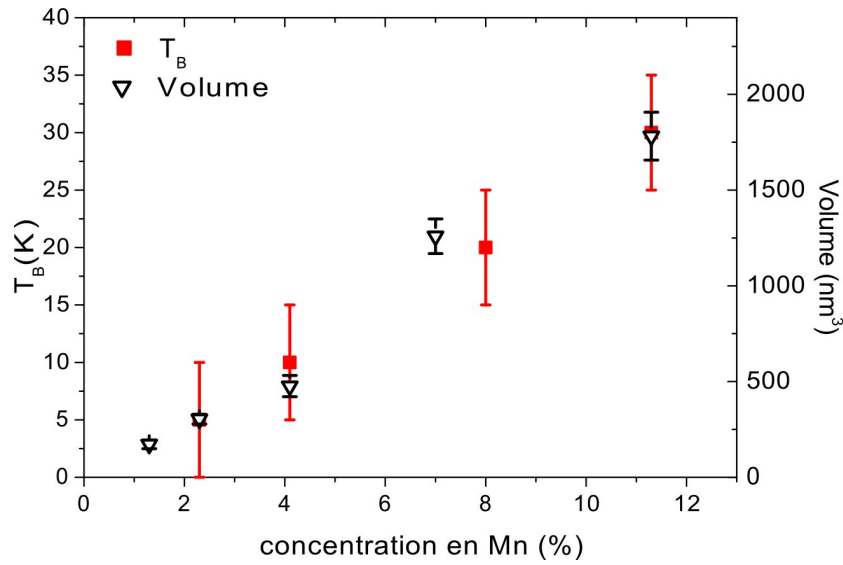


FIG. 4.16 : Evolution de la température de blocage moyenne T_B avec la concentration de Mn pour des échantillons élaborés à 150°C (carrés rouges). La barre d'incertitude correspond au pas de température du SQUID ; On a représenté pour comparaison l'évolution du volume moyen des nanocolonnes avec la concentration de Mn (triangles noirs). La barre d'incertitude correspond ici à l'écart-type au diamètre moyen

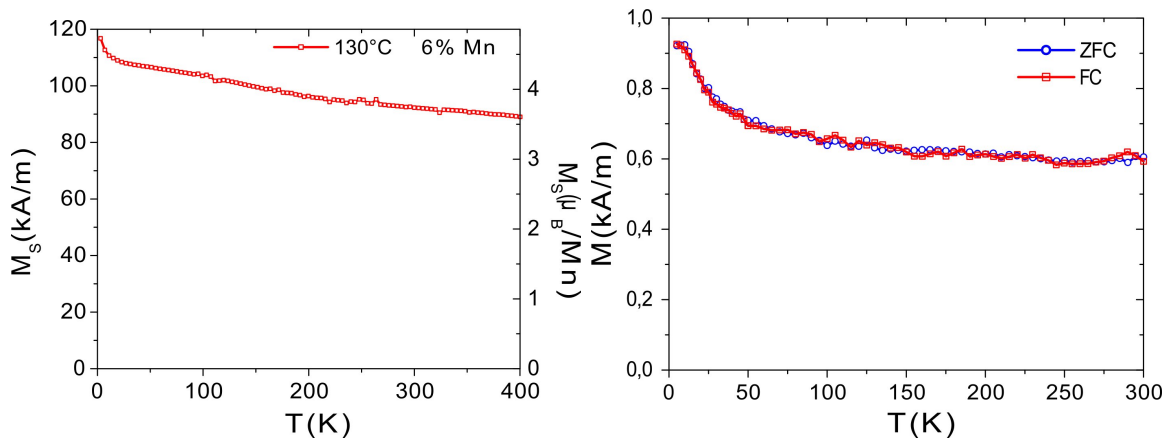


FIG. 4.17 : Aimantation à saturation d'un échantillon de $\text{Ge}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}$ élaboré à 130°C (mesurée sous un champ de 2 T) et ZFC-FC associée (mesurée sous un champ de 0.01 T)

Sur ce graphe, on peut distinguer deux contributions : la contribution paramagnétique des atomes de Mn dilués dans la matrice ($<30\text{ K}$), et une contribution ferromagnétique dont la température de Curie est hors de notre plage de mesure, *ie* supérieure à 400 K . On remarque que contrairement, aux échantillons précédemment étudiés dans ce chapitre, le moment par atome de manganèse est très important : à basse température,

on mesure un moment de $4.7 \mu_B/\text{Mn}$, ce qui est très proche du moment maximum que peut porter un ion Mn^{2+} isolé ($5 \mu_B/\text{Mn}$).

En supposant que les ions Mn paramagnétiques dans la matrice portent un moment de $3 \mu_B$, on peut calculer à partir de la contribution paramagnétique dans la $M(T)$, la quantité de manganèse dans la matrice. On obtient ainsi une concentration de manganèse de 0.7% dans la matrice. Pour maintenir un moment moyen de $4.7 \mu_B/\text{Mn}$, le moment des atomes de manganèse à l'intérieur des colonnes doit être de $4.9 \mu_B$.

Cet échantillon étant élaboré à une température de 130°C , on peut s'interroger sur l'éventuelle présence de précipités de Ge_3Mn_5 . Pour cela, on a réalisé la ZFC-FC de cet échantillon sous un champ de 0.01 T (fig. 4.17 (droite)). Les courbes ZFC et FC sont parfaitement superposées sur toute la gamme de température étudiée (jusqu'à 300 K). On en déduit que dans cet échantillon, il n'y a pas de précipités de Ge_3Mn_5 .

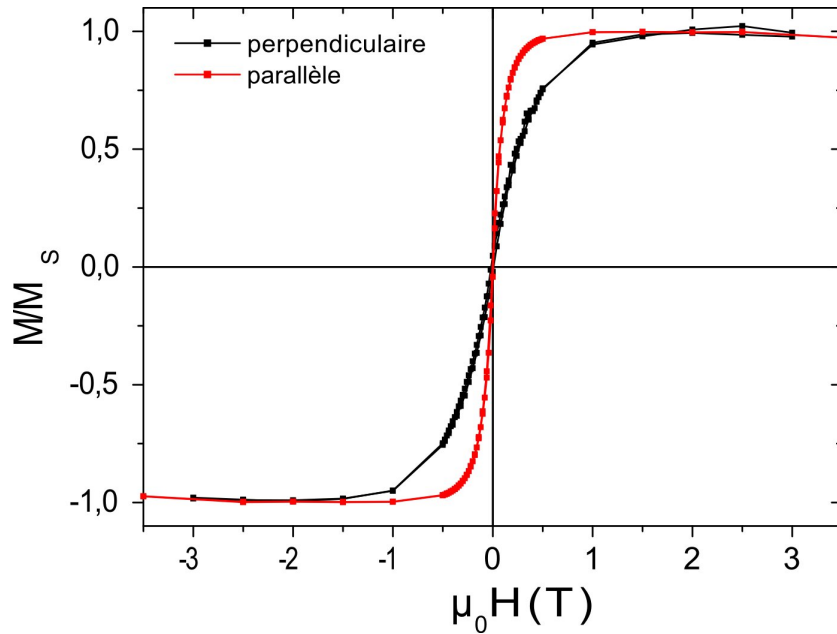


FIG. 4.18 : Cycle d'aimantation réalisé à 250 K en configuration planaire et perpendiculaire)

Sur la figure 4.18, on a représenté le cycle d'aimantation dans le plan de la couche et perpendiculairement. On observe malgré la structure colonnaire une légère anisotropie planaire.

Pour essayer de comprendre quelle est la part de magnéto-élastique et la part de couplage entre les colonnes conduisant à cette anisotropie planaire, on a réalisé un calcul de l'énergie des configurations suivantes :

- les aimantations des nanocolonnes sont parallèles et hors du plan
- les aimantations des nanocolonnes sont antiparallèles et hors du plan
- les aimantations des nanocolonnes sont parallèles et dans le plan

Sur la figure 4.19, on a représenté les résultats du calcul réalisé par A. Marty (CEA Grenoble) concernant la stabilité des différents états d'aimantation. En considérant un

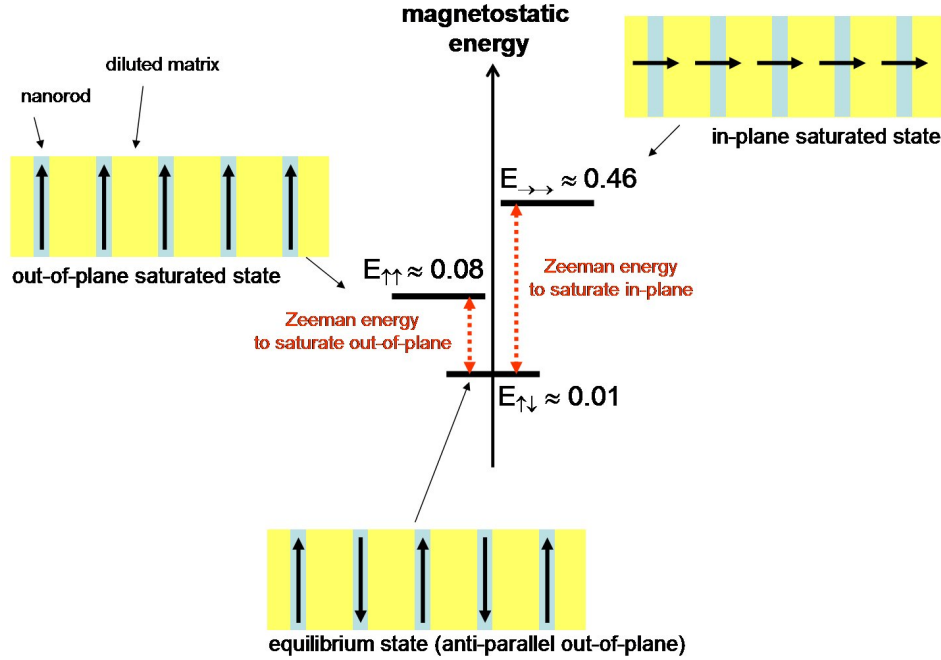


FIG. 4.19 : Résultats du calcul de l'énergie d'un système constitué d'un réseau de nanocolonnes, de pas 10 nm, le diamètre des nanocolonnes faisant 3nm et leur hauteur 80nm. Les énergie sont en unités de $\mu_0 M_s^2 V / 2$

réseau carré infini de nanocolonnes de 80 nm de haut, 3nm de diamètre et espacées de 10 nm il a pu calculer l'énergie globale du système via un traitement mathématique dans l'espace de Fourier. Ce calcul montre que pour ces valeurs de diamètre, hauteur et distance intercolonnes, l'état antiferromagnétique est favorisé, ce qui est assez intuitif. De plus, on voit que le second état le plus stable est l'état ferromagnétique hors plan, favorisé par l'importante anisotropie de forme des colonnes. L'état d'aimantation planaire est, énergétiquement parlant, le moins favorable des trois. Le fait que l'expérience montre une anisotropie légèrement planaire confirme que d'importantes contributions magnéto-élastiques tendent à favoriser cette anisotropie planaire

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux propriétés magnétiques des phases de GeMn élaborées par épitaxie par jets moléculaires.

Nous avons pu montrer que dans les échantillons élaborés sur la face (001) du germanium, on peut observer le manganèse sous quatre phases.

- **Le Mn dilué :** quelles que soient les conditions de croissance, on observe toujours la contribution de ces atomes dilués dans la matrice de germanium. Pour les échantillons contenant de faibles quantités de Mn, la contribution paramagnétique de ces atomes devient prépondérante à basse température.

- **Les nanocolonnes basse T_C** : ces nanocolonnes riches en Mn sont ferromagnétiques et présentent des températures de Curie inférieures à 200 K. De plus, de par leur petite taille, elles sont superparamagnétiques ce qui complique l'étude de leurs propriétés magnétiques. Par des mesures de susceptibilité, nous avons pu remonter à la *taille magnétique* des particules superparamagnétiques. De façon assez surprenante, les particules responsables du superparamagnétisme semble être de 4 à 5 fois plus petites (magnétiquement parlant) que les nanocolonnes observées en microscopie électronique en transmission. Cette différence tient probablement au fait que les colonnes ne se comportent pas comme un objet magnétique unique, mais comme plusieurs nanostructures magnétiques indépendantes. Une étude de l'anisotropie de ces colonnes montre que malgré leur facteur de forme important, elles se comportent comme un matériau magnétiquement isotrope, ce que nous attribuons à une compensation de l'anisotropie de forme par l'anisotropie magnéto-élastique induite par la contrainte dans les colonnes. Nous avons également vu qu'il est possible de corrélérer l'évolution de certaines grandeurs physiques comme la température de blocage aux propriétés morphologiques des nanocolonnes observées en TEM.
- **Les précipités de Ge_3Mn_5** : ils sont la conséquence d'une température de croissance élevée, ou d'un recuit de l'échantillon. Ces précipités bien connus présentent une température de Curie proche de l'ambiante, et sont pour certains superparamagnétiques. On les observe dans un grand nombre d'échantillons même réalisés à des températures de croissance modérées pour lesquels ni la diffraction, ni la microscopie ne laissaient présager leur présence. Pour des températures de croissance comprises entre 130°C et 180°C, ils coexistent généralement avec les nanocolonnes.
- **Les nanocolonnes haute T_C** : la phase la plus intéressante des phases de GeMn car la plus prometteuse. En effet, nous avons pu observer des températures de Curie supérieures à la température ambiante et un moment à saturation extrêmement élevé ($4.9 \mu_B/\text{Mn}$). Malgré la structure colonnaire et leur petite taille, ces nanocolonnes ne présentent pas de comportement superparamagnétique dans la gamme de température étudiée. L'origine du ferromagnétisme à haute température dans ces échantillons reste à découvrir, mais les propriétés particulièrement intéressantes de ces nanocolonnes font de ce matériau un candidat extrêmement prometteur pour des applications en électronique de spin.

Chapitre 5

Hétérostructures à base de nanocolonnes de GeMn : premiers pas vers l'intégration de GeMn dans des dispositifs pour l'électronique de spin

Dans les chapitres précédents, nous avons montré que la croissance de couches minces de GeMn sur Ge à basse température conduisait à la formation de nanocolonnes riches en Mn dont nous avons étudié les propriétés structurales et magnétiques. Dans ce chapitre nous nous proposons d'aller vers des systèmes plus complexes, particulièrement des hétérostructures, pour voir dans quelle mesure la réalisation de ces systèmes peut permettre de modifier ou d'étudier les propriétés physiques des nanocolonnes. Ce chapitre s'articulera autour de la réalisation de trois types d'hétérostructures à base de GeMn dont les finalités sont les suivantes :

- **La modification des propriétés magnétiques des nanocolonnes.** Dans cette partie, nous nous intéresserons au couplage entre les nanocolonnes ferromagnétiques et une couche antiferromagnétique. Nous montrerons que ce couplage nous permet de modifier de façon significative les propriétés magnétiques des nanocolonnes, particulièrement en introduisant un décalage d'échange.
- **La caractérisation des nanocolonnes en tant qu'injecteur de spin.** Nous nous sommes intéressés au GeMn pour ses qualités potentielles d'injecteur de spin. Le moyen le plus commode pour mesurer l'injection de spin consiste à injecter des courants via une électrode de GeMn dans une spinLED GaAs et de mesurer la polarisation circulaire des photons émis. Cela nécessite la maîtrise de la croissance des nanocolonnes sur le matériau GaAs. Cette partie est donc consacrée à l'étude de la croissance des nanocolonnes sur le GaAs comme une étape indispensable pour la réalisation d'un démonstrateur d'injection de spin.
- **L'auto-organisation de nanocolonnes** pour réaliser des dispositifs pour l'électronique de spin tels que des vannes de spin ou des jonctions tunnel magnétiques à l'échelle nanométrique

5.1 Systèmes à anisotropie d'échange

Dans cette partie, nous nous intéresserons aux phénomènes de couplage entre un matériau antiferromagnétique et une couche de nanocolonnes de GeMn. Après avoir brièvement décrit les mécanismes physiques du couplage d'échange, nous aborderons le problème du couplage d'échange avec les nanocolonnes selon deux points de vues antagonistes. Le premier point de vue nous amènera à considérer le phénomène de décalage d'échange comme un effet parasite, preuve de l'oxydation non souhaitable de la surface de la couche de GeMn. On étudiera différentes stratégies permettant de se prémunir de cette oxydation. Mais le phénomène de décalage d'échange doit surtout être considéré comme un moyen efficace de contrôler les propriétés magnétiques des nanocolonnes, particulièrement le champ coercitif et l'anisotropie, ce que nous étudierons en couplant les colonnes avec une couche de MnO.

5.1.1 Description théorique de l'anisotropie d'échange

Matériaux antiferromagnétiques

Jusqu'à présent, nous nous sommes principalement intéressés aux propriétés d'objets ferromagnétiques. Cependant, il est possible de modifier ces propriétés par un couplage avec un matériau antiferromagnétique. Avant d'étudier les mécanismes de ce couplage, il est nécessaire de revenir sur les propriétés fondamentales des matériaux antiferromagnétiques.

Les mécanismes responsables de l'antiferromagnétisme d'un matériau sont globalement les mêmes que pour le ferromagnétisme. Dans les deux cas, l'interaction d'échange tend à établir un ordre magnétique dans le matériau. Si dans le cas ferromagnétique l'énergie d'échange est minimisée quand les spins atomiques sont alignés, l'alignement antiparallèle est énergétiquement plus favorable dans le cas antiferromagnétique. L'organisation antiparallèle des spins a pour conséquence un moment magnétique global nul du matériau antiferromagnétique.

De la même façon que pour les matériaux ferromagnétiques, il existe une température de mise en ordre en-dessous de laquelle l'énergie d'échange devient grande devant l'énergie d'agitation thermique. Cette température de transition est appelée température de Néel et sera notée T_N . Au-dessus de cette température, on observe un comportement paramagnétique.

Couplage entre un matériau ferromagnétique et un antiferromagnétique

Lorsque l'on met en contact un matériau ferromagnétique (F) avec un matériau antiferromagnétique (AF), l'existence d'un couplage d'échange entre les spins de surface du F et de l'AF vont modifier les propriétés du matériau F. En particulier, on peut observer sur ces systèmes l'apparition d'une nouvelle anisotropie unidirectionnelle qui a pour conséquence un décalage d'échange (*exchange bias*). Sur la figure 5.1, on a illustré différentes configurations de couplage, selon que la surface du matériau AF est compensée ou non et selon la rugosité de l'interface. Comme on peut s'en douter, l'état

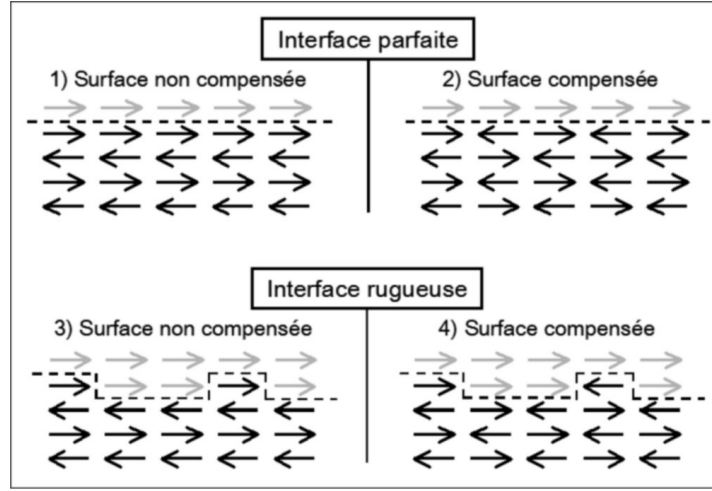


FIG. 5.1 : Schématisation d'une interface F/AF dans les cas où la surface est compensée ou non, et atomiquement plane ou rugueuse. (d'après Portemont [145])

de cette interface va jouer un grand rôle sur le mécanisme de décalage d'échange, et particulièrement sur l'intensité de ce mécanisme.

Nous considérerons ici le modèle simplifié développé par Meiklejohn et Bean [118] en 1957 permettant d'illustrer les mécanismes régissant l'anisotropie d'échange. Cependant, des modèles plus réalistes seront indispensables pour une approche quantitative du phénomène d'*exchange bias*.

Considérons donc ce modèle simplifié de deux monocristaux F et AF, monodomaines, la surface de l'AF n'étant pas compensée. Supposons également que la température de Néel de l'AF est inférieure à la température de Curie du F ($T_N < T_C$).

La procédure permettant de mettre en évidence un effet de décalage d'échange est la suivante :

- on se place entre la température de Néel de l'AF et la température de Curie du F. On aligne les spins du F par l'application d'un champ extérieur (fig.5.2(i)).
- On refroidit le système sous champ jusqu'à une température inférieure à la température de Néel de l'AF (fig.5.2(ii)). Lors du passage de l'état paramagnétique à AF, Les spins de l'AF s'ordonnent de façon à minimiser l'énergie d'échange à l'interface F/AF.
- Si l'on applique maintenant un champ négatif pour retourner l'aimantation de la couche F, on va observer un retard au retournement (fig.5.2(iii) et (iv)), lié à la présence du champ d'échange induit par la couche AF. Le champ de retournement est donc décalé vers les champs négatifs.
- Dans l'autre sens, on va également observer un décalage du champ de retournement de la couche F (fig.5.2(v)), vers les valeurs de champ négatif, induit par le couplage entre les deux couches.

On observe donc globalement un décalage de tout le cycle vers les champs opposés au champ de refroidissement. Si l'on appelle H_C^+ et H_C^- les intersections du cycle avec l'axe

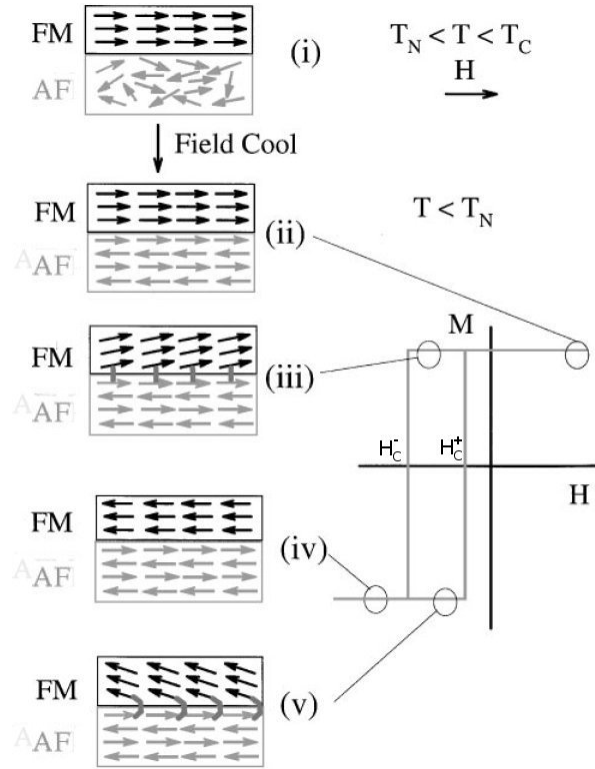


FIG. 5.2 : Mécanisme de couplage d'échange à une interface entre une couche F et une couche AF (d'après Nogues [126]).

des abscisses, on peut redéfinir le champ coercitif par $H_C = (H_C^+ - H_C^-)/2$. On définit également le champ de décalage $H_E = (H_C^+ + H_C^-)/2$. Pour des champs de refroidissement positifs, le champ de décalage est négatif.

On voit aussi qu'en l'absence de champ, il n'existe plus qu'une configuration stable, qui correspond à l'alignement de la couche F avec le champ de refroidissement. On parle donc d'*anisotropie unidirectionnelle*.

Dans la pratique, les effets de décalage d'échange sont de plusieurs ordres de grandeurs inférieurs à ceux que l'on peut prédire avec ce modèle. De plus, il ne suffit généralement pas de se placer en-dessous de la température de Néel pour observer ce phénomène, mais en-dessous d'une température plus basse, dite température de blocage de l'AF. Ces écarts sont liés à plusieurs facteurs parmi lesquels :

- la surface de l'AF peut être compensée.
- l'interface F/AF est rarement atomiquement plane.
- l'existence de grains dans le F et dans l'AF peuvent également diminuer fortement le couplage.

5.1.2 Le décalage d'échange dans les semiconducteurs magnétiques

Les premiers travaux relatifs à un couplage F/AF avec un semiconducteur magnétique ont été menés par Furdyna [72] en 2002. Il a utilisé le GaMnAs comme F, et le ZnMnSe et MnTe comme AF. Dans ces travaux, il montre une variation significative du champ coercitif de GaMnAs induite par la proximité de l'AF. Cependant, aucun décalage du cycle n'a pu être mis en évidence, si bien qu'on ne peut pas réellement assimiler ces résultats à un phénomène de décalage d'échange. Cette absence de décalage d'échange a été attribuée à l'imperfection des interfaces, causée notamment par la forte diffusion du manganèse.

Depuis, Eid [58] en 2004 a pu mettre en évidence un effet de décalage d'échange du GaMnAs induit par un couplage d'échange avec une couche de MnO en surface. Les cycles d'aimantation mesurés au SQUID montrent à la fois une augmentation du champ coercitif et un décalage du cycle vers les champs opposés au champ de refroidissement. La présence de ce décalage d'échange et d'une anisotropie unidirectionnelle a été confirmée par Dziatkowski [57] en 2006 par des mesures de résonance ferromagnétique.

5.1.3 Création d'un couplage d'échange par oxydation de la surface d'un film de GeMn

Effet sur un film de GeMn d'un traitement de surface à l'eau déionisée

C'est un fait bien connu que l'oxyde de germanium GeO_2 est soluble dans l'eau [147, 116]. Nous avons pu le vérifier en rinçant un échantillon de germanium oxydé dans l'eau déionisée (DI) sous atmosphère d'azote (N_2) avant de l'introduire dans la chambre d'épitaxie. Le cliché RHEED obtenu est alors celui d'une surface de germanium désoxydée, non reconstruite. De même les cartographies du plan $(hk0)$ de l'espace réciproque réalisées en incidence rasante présentent pour des échantillons fortement oxydés (élaborés depuis plusieurs mois) un fond diffus important. Le rinçage de ces échantillons à l'eau permet de limiter le fond diffus lié à la présence de l'oxyde de surface.

Pour des couches de GeMn contenant des nanocolonnes, les observations réalisées en microscopie à force atomique (AFM) et microscopie électronique à balayage (MEB) n'ont pas permis de mettre en évidence de modifications notables de la morphologie de la surface après traitement à l'eau déionisée.

Cependant, on observe des modifications importantes des propriétés magnétiques de couches de nanocolonnes après le traitement à l'eau. Sur tous les échantillons ayant subi un traitement à l'eau, on observe des modifications comparables :

- Une **diminution significative du signal magnétique** ; sur la figure 5.3 on a représenté des cycles d'aimantations à 5 K avant et après traitement de 15 minutes à l'eau DI. On observe clairement une diminution de 30% du signal magnétique (aussi bien ferromagnétique que paramagnétique) lié à la couche de GeMn. Cette perte de 30% du signal correspond ici à une épaisseur de couche de 12 nm qui perd ses propriétés magnétiques. Pour des échantillons traités seulement pendant

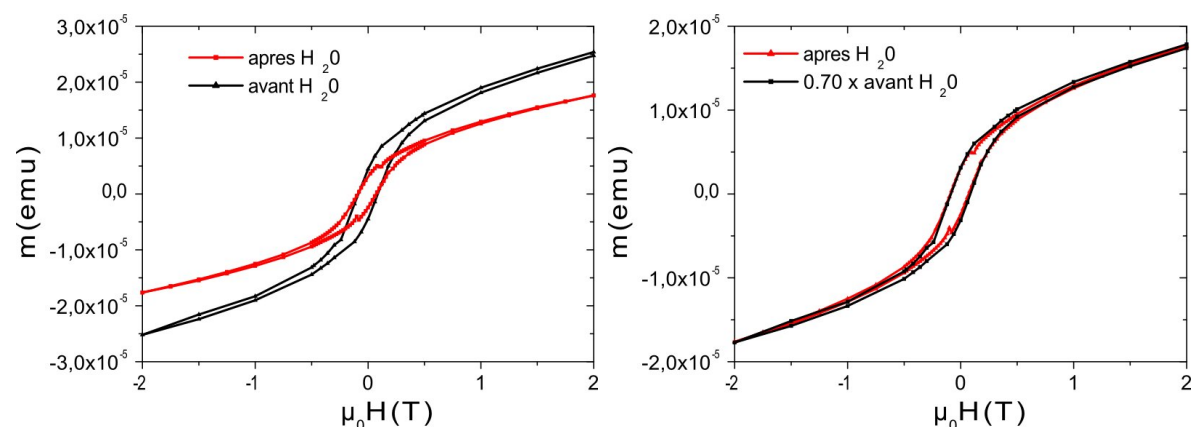


FIG. 5.3 : Cycles d'aimantation à 5 K pour une couche de 40 nm de $\text{Ge}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}$. Sur la figure de gauche on a représenté les cycles avant et après un traitement de 15 minutes dans l'eau DI. Sur la figure de droite, on a renormalisé le cycle avant traitement par un facteur numérique 0.70 qui permet de superposer parfaitement les deux courbes. (Dans la mesure où le volume de matériau magnétique n'est pas parfaitement connu, on a laissé le signal mesuré en e.m.u)

2 minutes, l'effet plus faible correspond à la perte des propriétés magnétiques de 6 nm de la couche de GeMn. Cette perte de signal magnétique peut être attribuée à l'oxydation du matériau contenu dans les colonnes, le produit de cette oxydation n'étant plus ferromagnétique. Une autre hypothèse plus probable est que le rinçage à l'eau induit une attaque de la surface de la couche de GeMn, résultant en une diminution du signal lié à la couche, ferromagnétique comme paramagnétique, ce que nous observons ici.

- On observe également l'apparition d'un **effet de décalage d'échange** du signal lié aux colonnes de GeMn. Ce décalage d'échange nécessite un couplage avec un matériau antiferromagnétique. On peut donc raisonnablement penser qu'une partie au moins du matériau ferromagnétique contenu dans les colonnes est devenu antiferromagnétique au contact de l'eau DI. Cet antiferromagnétique est probablement constitué d'oxyde de manganèse (MnO) dont on sait qu'il présente une phase antiferromagnétique avec une température de mise en ordre $T_N \sim 120\text{K}$ [153, 160]. Le couplage d'échange entre les colonnes ferromagnétiques et l'oxyde de surface induit deux phénomènes (fig.5.4) :
 - le décalage du cycle vers les valeurs de champ négatives (le champ de refroidissement étant positif et valant 1 T) : c'est l'effet d'*exchange bias*. La valeur du décalage du cycle est comprise entre -80 Oe et -120 Oe pour tous les échantillons traités à l'eau.
 - une autre conséquence du couplage d'échange peut être la modification du champ coercitif des colonnes. Dans cette technique de couplage par oxydation à l'eau, les modifications de H_C sont notables, mais non reproductibles. On peut observer

aussi bien une augmentation qu'une diminution du coercitif accompagnant le décalage d'échange.

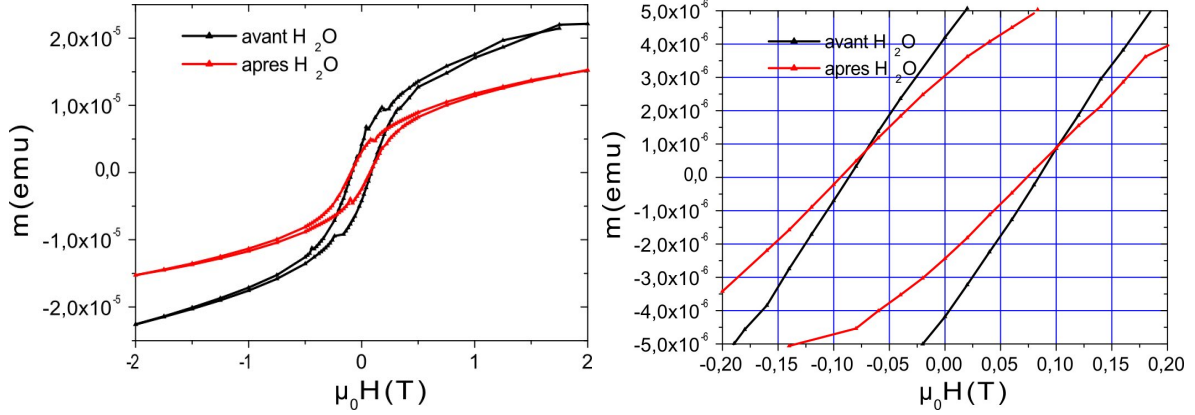


FIG. 5.4 : *Décalage d'échange observé à 5 K après un refroidissement sous 1 T d'une couche de 40 nm de $\text{Ge}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}$ induit par un traitement à l'eau DI. La courbe de droite est un agrandissement à l'origine. On peut mesurer un décalage du cycle de 100 Oe (0.01 T) vers les champs négatifs. La variation du champ coercitif n'est pas significative sur cet échantillon*

Utilisation des mesures de décalage d'échange pour mesurer l'efficacité d'un capping

La qualité d'une couche de protection (*capping*) peut être primordiale pour la réussite de certaines expériences réalisées *ex-situ* telles que la spectroscopie XMCD. En effet, la couche doit protéger le matériau magnétique de l'oxydation, tout en étant suffisamment fine pour permettre de sonder les propriétés du matériau par l'extraction d'électrons secondaires par exemple.

Dans la mesure où l'oxydation par un traitement à l'eau de la partie superficielle des colonnes conduit à l'apparition d'un décalage d'échange et d'une forte diminution du signal magnétique, on peut utiliser la mesure de ce décalage d'échange et de cette perte de signal pour quantifier l'efficacité de différents *cappings* en terme de barrière à l'oxydation.

- **Le capping de germanium** est probablement le plus utilisé car le plus simple à réaliser. On peut le déposer à basse température et la couche de protection est continue. Cependant, des échantillons cappés avec 3 nm de Ge monocristallin présentent un effet de décalage d'échange marqué. On ne peut donc pas considérer le germanium comme un bon matériau pour protéger une couche de GeMn (à ces épaisseurs). Deux phénomènes peuvent être à l'origine de cela : la forte diffusion du Mn dans le germanium peut permettre aux colonnes de déboucher malgré le capping et d'être ainsi oxydées ; une autre possibilité est qu'en dissolvant le GeO_2 , l'eau attaque suffisamment le germanium pour oxyder les colonnes. Il est donc nécessaire de déposer des épaisseurs plus importantes pour protéger efficacement

la couche de GeMn, ce qui peut être problématique pour l'extraction des électrons secondaires notamment.

- **Le capping aluminium** est une alternative intéressante puisqu'il peut également être déposé à basse température. De plus, l'aluminium étant un élément léger, il n'est pas un obstacle pour l'utilisation des rayons X (pas ou peu d'absorption). Cependant, il est relativement difficile de le déposer en couche mince bidimensionnelle car il tend à former des grains (cf. fig. 5.5). Pour les couches les moins rugueuses, on n'observe pas de décalage d'échange induit par le passage à l'eau. En revanche, ces couches semblent avoir une mauvaise tenue sur la durée, puisqu'après quelques mois, on a pu observer un décalage d'échange et une perte de signal notable après avoir rincé l'échantillon à l'eau DI.

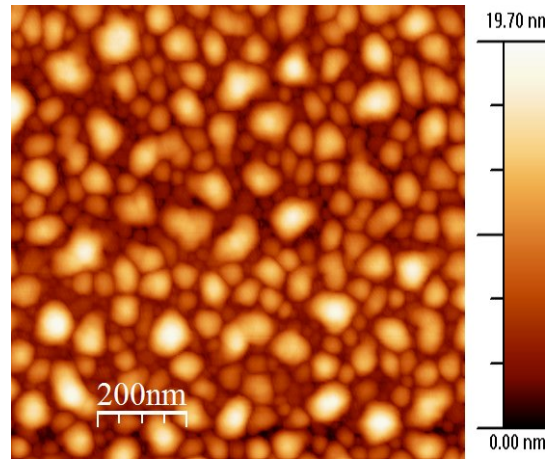


FIG. 5.5 : Image de microscopie à force atomique (AFM) d'une couche de 2 nm d'aluminium déposée à l'ambiante sur un échantillon de GeMn.

- **Le capping Si(30Å)/Ge(5Å)/GeMn** est d'après nos expériences le plus efficace. Il est réalisé par dépôt à température ambiante de 5Å de Ge cristallin permettant de limiter la formation de siliciures de manganèse antiferromagnétiques, suivi de 3 nm de silicium amorphe évaporé grâce à un canon à électrons. Cette couche à l'avantage d'être bidimensionnelle et permet également de contrôler la couverture de la couche de Ge par la couche de silicium grâce à la disparition totale des tiges de diffraction du cliché RHEED. De plus, l'oxyde de silicium (SiO₂) présente l'avantage considérable d'être extrêmement résistant à quasiment tous les acides et les bases (à l'exception de l'acide fluorhydrique). Aucun effet de décalage d'échange ni perte de signal n'a pu être mis en évidence après traitement à l'eau DI (fig 5.6), même plus d'un an après l'élaboration. C'est pourquoi ce capping a été utilisé pour des mesures d'XMCD *ex-situ* que nous ne détaillerons pas dans ce manuscrit.

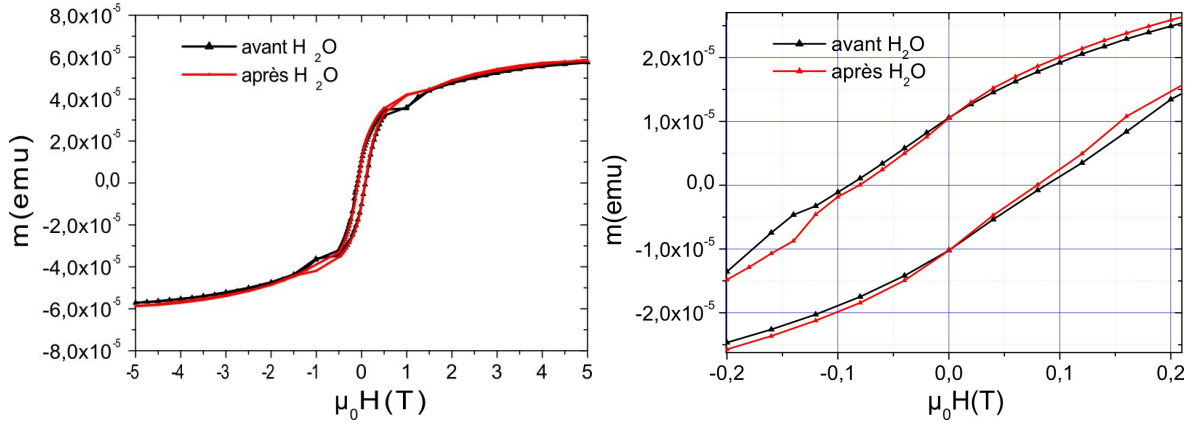


FIG. 5.6 : Cycle d'hystérésis d'une couche de 80 nm de $\text{Ge}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}$ cappé de 3 nm de Si amorphe, mesuré à 5 K, après refroidissement sous champ, avant et après traitement à l'eau. La figure de droite est un agrandissement du cycle à l'origine. Aucun effet de décalage d'échange n'est perceptible sur cet échantillon

5.1.4 Couplage d'échange entre une couche de MnO et les nanocolonnes de GeMn

Pour confirmer l'hypothèse que le couplage d'échange est induit par un oxyde de Mn se formant sur la partie supérieure des colonnes, et pour contrôler la qualité de cet oxyde, on a choisi de réaliser l'oxydation d'une couche de Mn déposée sur la couche de GeMn.

Pour cela, on a réalisé *in situ* le dépôt d'une couche d'environ 3 nm de Mn pur après la croissance de la couche de GeMn, le dépôt étant fait à température ambiante pour limiter l'interdiffusion avec la couche de GeMn. Le caractère amorphe des clichés RHEED après le premier nanomètre nous montre que le Mn couvre toute la surface de l'échantillon.

Un premier cycle d'hystérésis à basse température a été mesuré et met déjà en évidence la présence d'un couplage d'échange. L'échantillon a ensuite été recuit à 200°C pendant 2min30s à l'air. Une courbe d'hystérésis à basse température a également été mesurée après ce recuit. Sur la figure 5.7, sont représentés les cycles d'aimantation avant et après recuit. Dans les deux cas, on observe un effet du couplage d'échange, bien que celui-ci soit plus marqué après le recuit.

La présence d'un couplage avant recuit peut s'expliquer de deux façons :

- Le manganèse sous sa forme α -Mn est antiferromagnétique [161, 98]. Ainsi, la cristallisation du Mn en α -Mn pourrait induire un couplage d'échange avec les colonnes contenues dans le film. Cependant, le cliché RHEED issu du dépôt de la couche de Mn est bien amorphe, sans aucune trace d'un éventuel polycristal. S'il existe du Mn sous la forme cristallisée α -Mn, les grains sont de taille trop faible pour être détectés au RHEED.
- Il est plus probable que l'AF responsable du décalage d'échange avant recuit soit

du MnO. En effet, pour démonter l'échantillon du molybloc, il est nécessaire de fondre l'indium qui le retient, ce qui nécessite une température supérieure à 160°C. Bien que l'échantillon ne reste que quelques dizaines de secondes à cette température, chauffer le Mn dans une atmosphère contenant de l'oxygène peut accélérer la réaction d'oxydation du Mn, et entraîner la formation de MnO antiferromagnétique. Le faible temps de chauffage peut justifier le fait que le Mn ne soit pas oxydé sur toute l'épaisseur de la couche de Mn et que l'effet de décalage d'échange soit moins important que pour un recuit plus long comme nous allons le voir par la suite.

Après recuit de 2min30 à 200°C (pour favoriser l'oxydation), on observe :

- une augmentation du champ coercitif de 1150 Oe avant recuit à 1320 Oe après recuit. Il est important de remarquer que le champ coercitif est beaucoup plus important pour cet échantillon (recuit ou non) que pour les échantillons non cappés au Mn pour lesquels H_C est plutôt de l'ordre de 700 Oe.
- une augmentation du décalage d'échange de 95 Oe à 118 Oe.
- une augmentation plus surprenante de la composante paramagnétique. Cette modification du signal à fort champ laisse à penser qu'en chauffant l'échantillon, on oxyde non seulement la couche de Mn superficielle, mais on favorise également la diffusion du Mn de surface vers des sites substitutionnels ou interstitiels de la couche où il passe d'antiferromagnétique à paramagnétique ce qui explique l'augmentation de ce signal.

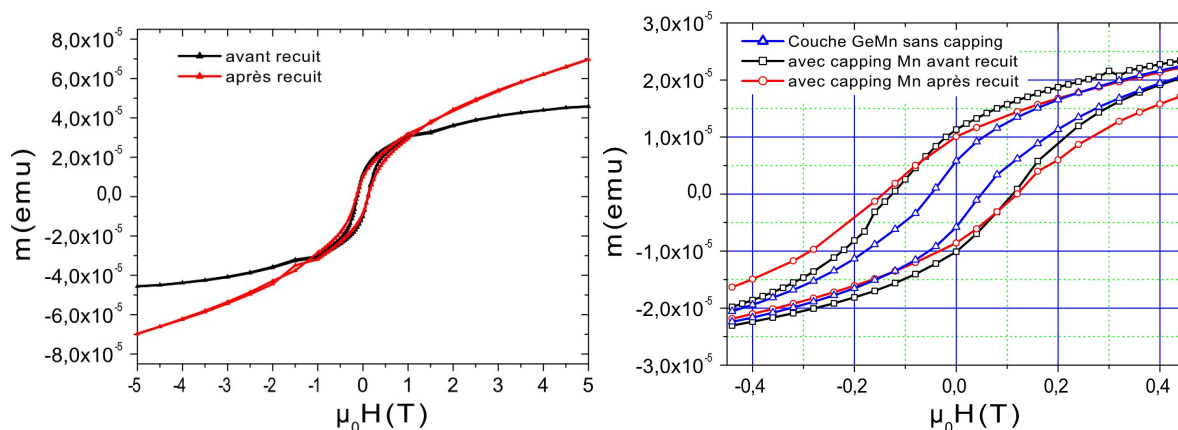


FIG. 5.7 : Cycle d'hystérésis mesurés à 5 K après refroidissement sous un champ de 1 T d'un échantillon de 80 nm de $\text{Ge}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}$ cappé par 3 nm de Mn amorphe. La courbe noire représente l'échantillon non recuit. La courbe rouge correspond à l'échantillon recuit à l'air pendant 2min30 pour favoriser l'oxydation du Mn. Sur la figure de droite on a ajouté pour comparaison le cycle d'un échantillon de GeMn non cappé au Mn (bleu).

5.2 Hétérostructures GeMn/GaAs : un premier pas vers l'injection de spin

Lorsque nous avons introduit le matériau GeMn dans le premier chapitre, il s'agissait avant tout de réaliser un semiconducteur magnétique susceptible de répondre entre autres à la problématique de l'injection de spin. Dans ce cadre, nous avons vu que la plupart des preuves de l'injection de courants polarisés en spin dans un semiconducteur étaient basées sur la réalisation de dispositifs de type SpinLED [93] utilisant le semiconducteur GaAs. Il paraît donc particulièrement intéressant de chercher à maîtriser la croissance des nanocolonnes de GeMn sur le GaAs, si l'on souhaite démontrer la faisabilité de l'injection de courants polarisés en spin depuis les nanocolonnes. C'est l'une des raisons qui a motivé l'étude de la croissance GeMn/GaAs.

Une autre justification à cette étude est liée aux expériences de magnéto-transport entreprises sur les couches de GeMn. Les substrats commerciaux de germanium présentent des résistivités assez faibles, ce qui les rend plus conducteurs que les couches de GeMn à basse température, rendant ainsi les mesures de magnéto-transport planaire (CIP) à basse température quasiment impossibles. L'utilisation de substrats de GaAs fortement résistifs devrait permettre de pallier aux problèmes de court-circuit de la couche par le substrat à basse température.

C'est donc en vue de ces deux thématiques importantes que sont le magnéto-transport et la démonstration de l'injection de spin à partir du GeMn, que nous nous sommes intéressés à la croissance de GeMn sur GaAs.

Du point de vue de l'épitaxie de Ge (ou GeMn), le GaAs présente un avantage majeur. En effet, le germanium et le GaAs ont la même structure cristalline, le germanium ayant un paramètre de maille de 5.6575Å et le GaAs un paramètre de maille de 5.6533Å ce qui représente un désaccord de paramètre de maille très faible de 0.08%. Il est donc théoriquement possible de réaliser l'épitaxie de germanium sur le GaAs sur des centaines de nanomètres sans que des défauts structuraux comme des dislocations ne viennent relaxer le paramètre de maille du germanium. De nombreux travaux ont été réalisés depuis les années 1980 sur les hétérostructures Ge/GaAs [10, 62, 33, 32, 79].

Deux approches ont été utilisées pour réaliser l'épitaxie du GeMn sur GaAs. En particulier, deux méthodes différentes de préparation du substrat ont été étudiées. Dans le premier cas, le substrat est désoxydé *in situ*, alors que dans le second cas, on a utilisé des substrats protégés par un capping d'As amorphe évaporé *in situ*. Nous allons voir que la préparation du GaAs influe sur la croissance des nanocolonnes de GeMn.

5.2.1 Utilisation de substrats de GaAs oxydés

Dans cette partie, on s'est intéressé à la croissance sur des substrats de GaAs *epi-ready*, désoxydés thermiquement *in situ*. Les substrats sont des substrats commerciaux qui n'ont pas subi de traitement particulier avant leur introduction dans le bâti d'épitaxie. Pour éliminer l'oxyde natif, on porte l'échantillon à la température de 400°C pendant 20 minutes puis 600°C pendant 3 minutes. La transition d'un cliché RHEED

amorphe à cristallin nous permet de contrôler la désoxydation thermique du substrat. De plus, le RHEED nous indique que la surface est légèrement tridimensionnelle à l'issue de la désoxydation. Ce caractère rugueux est lié à l'évaporation de l'arsenic de la surface lors de la désorption de l'oxyde. La surface est alors riche en gallium, qui a tendance à former des gouttelettes à la surface du GaAs. Dans la suite on désignera les substrats ainsi préparés par GaAs_{ox} .

On a réalisé la croissance d'une couche de $\text{Ge}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}$ à 130°C sur un substrat de GaAs ainsi préparé, sur lequel on a déposé une très fine couche tampon (1.25 nm) de germanium. Les clichés RHEED ne montrent pas de différence notable avec la croissance sur germanium, si ce n'est la rugosité initiale de la surface. Une micrographie TEM de cette couche est représentée en figure 5.8.

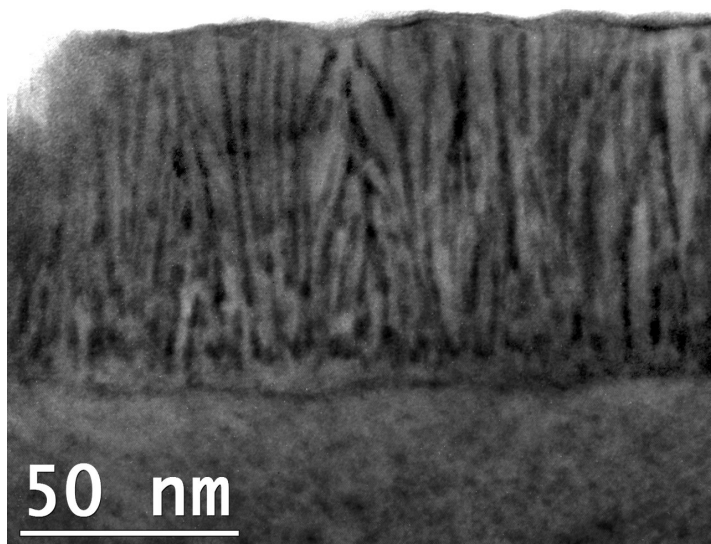


FIG. 5.8 : *Cliché TEM d'une couche de 80 nm de $\text{Ge}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}$ épitaxié à 130°C sur un substrat de GaAs désoxydé thermiquement (buffer 1.25 nm)*

Sur cet échantillon, on observe toujours une structuration verticale en nanocolonnes. Cependant, contrairement aux échantillons élaborés sur germanium, on perd l'alignement strict de ces colonnes. Ce phénomène peut être comparé à ce qui a été observé lors de la croissance de nanocolonnes sur une surface facettée décrite dans la partie 3.5.2.

On peut s'affranchir de ce problème de rugosité en déposant préalablement à la couche de GeMn une couche tampon d'épaisseur conséquente comme le montre la figure 5.9 (buffer 40 nm).

Cependant on perd par ce procédé certains avantages du substrat de GaAs. En particulier, le buffer de germanium, s'il est dégénéré, peut court-circuiter la couche à très basse température, quand la couche de GeMn devient isolante. Ceci rend le transport planaire dans cette gamme de température plus compliqué à interpréter.

Une alternative consiste à réaliser l'épitaxie de la couche de GeMn sur des substrats de GaAs cappés avec de l'arsenic amorphe.

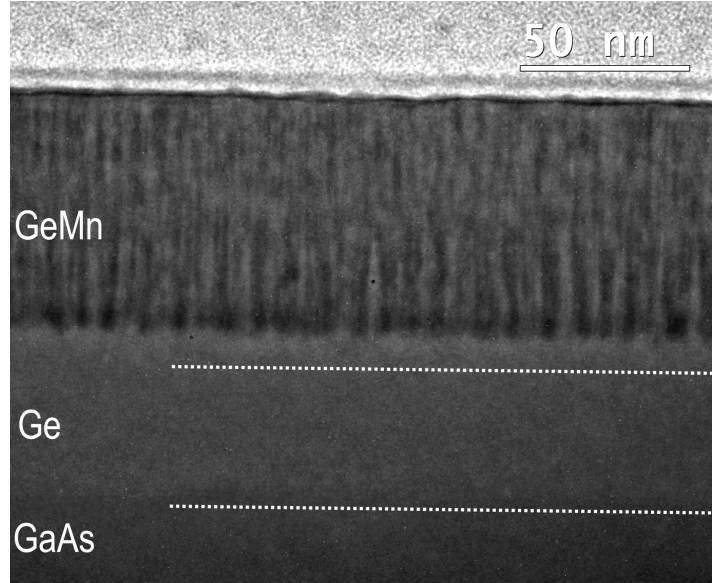


FIG. 5.9 : *Cliché TEM d'une couche de GeMn déposé sur un buffer de 40 nm de Ge sur un substrat de GaAs désoxydé thermiquement*

5.2.2 Utilisation de substrats de GaAs cappés As

Dans la partie précédente, on a montré que la procédure de désoxydation thermique d'un substrat de GaAs est problématique pour la croissance de couches de GeMn, dans la mesure où elle induit une rugosité de la surface qui perturbe de façon notable la structure colonnaire. Pour s'affranchir de l'étape de la désoxydation qui nécessite des températures importantes $\sim 600^\circ\text{C}$, on a utilisé des substrats de GaAs cappés avec de l'arsenic amorphe. Ces substrats sont préparés dans un autre bâti dédié aux semiconducteurs III-V¹. Un buffer de GaAs y est déposé de façon à avoir une surface parfaitement bidimensionnelle. Un capping d'arsenic amorphe est ensuite déposé sur la surface du substrat pour le protéger de l'oxydation. Le substrat peut ensuite être transporté sans précaution particulière pour être introduit dans le bâti d'épitaxie IV-IV.

Pour désorber l'arsenic amorphe, il suffit de chauffer l'échantillon à une température de 200°C jusqu'à ce que le caractère amorphe du RHEED disparaisse. La température de désorption de l'arsenic est notablement plus faible que celle de l'oxyde ($\sim 600^\circ\text{C}$) ce qui permet d'obtenir une surface atomiquement plane à l'issue de la procédure. On peut ensuite déposer la couche de GeMn même sans couche tampon. Ces substrats une fois désorbés seront désignés par le terme GaAs_{cap} .

D'après les clichés RHEED, la croissance de la couche de GeMn à basse température ne présente pas de différence avec la croissance sur germanium. Cependant, en augmentant la température, on s'aperçoit que la formation des précipités de Ge_3Mn_5 se produit pour des températures légèrement inférieures à celles observées sur germanium. Sur germanium, les précipités sont visibles au RHEED pour des températures supérieures

¹Collaboration A. Arnoult, LAAS, Toulouse

à 180°C (bien que le TEM et les mesures SQUID montrent qu'ils se forment déjà à plus basse température). Sur le GaAs_{cap} , on observe au RHEED des précipités à partir de 150°C. Dans la mesure où la température mesurée n'est pas strictement celle de la surface de l'échantillon, il nous est impossible de dire si ce phénomène est lié à une modification du mécanisme de croissance induite par le substrat de GaAs, ou si cela est la conséquence d'une différence dans la température de la surface, liée aux propriétés physiques du substrat (émissivité, conductivité thermique), différence de température difficilement mesurable puisque la mesure de température se fait en face arrière du porte-échantillon.

Pour étudier l'influence de la surface de GaAs_{cap} sur la croissance des nanocolonnes, on a réalisé des observations TEM d'un échantillon de $\text{Ge}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}$ élaboré à 100°C (fig. 5.10) sur un substrat de GaAs_{cap} . Remarquons tout d'abord que l'épitaxie de la couche de GeMn sur GaAs_{cap} est d'une très bonne qualité : on n'observe ni défaut, ni rugosité significative à l'interface GeMn/GaAs. En revanche, on voit que contrairement à la croissance sur des substrats GaAs_{ox} , la structure colonnaire a disparu. On voit toujours un phénomène de ségrégation conduisant à la formation de phases riches Mn, mais ces phases ne s'organisent plus verticalement en nanocolonnes. On observe plutôt la formation de précipités de quelques nanomètres, apparemment cohérents avec la matrice de germanium. Des échantillons réalisés sur les mêmes substrats de GaAs_{cap} mais dans d'autres conditions de température et de concentration montrent le même phénomène. De plus, contrairement à la croissance sur GaAs_{ox} , le dépôt d'un buffer de germanium de quelques nanomètres ne permet pas la croissance colonnaire observée sur Ge ou GaAs_{ox} .

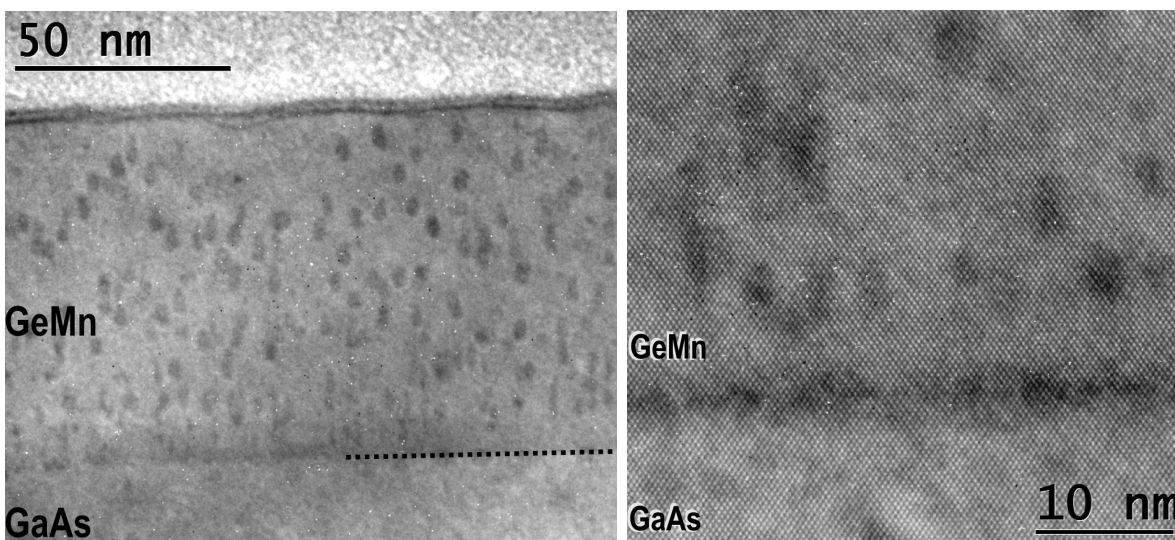


FIG. 5.10 : Clichés TEM en champ clair (à gauche) et haute résolution (à droite) d'une couche de $\text{Ge}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}$ épitaxiée directement sur un substrat de GaAs_{cap} ($T_g=100^\circ\text{C}$).

Cette différence importante de comportement des surfaces de GaAs_{ox} et GaAs_{cap} est probablement liée à la composition même de la surface. En effet, dans le cas de la

désoxydation thermique du GaAs, la haute température nécessaire à la désorption de l'oxyde ($\sim 600^\circ\text{C}$) est responsable de l'appauvrissement de la surface en arsenic. Cette surface riche en gallium permet la croissance de colonnes. En revanche, à l'issue de la désorption de l'arsenic, on obtient une surface de GaAs riche en arsenic qui ne permet pas la croissance des nanocolonnes.

Ce phénomène peut être une conséquence de l'effet surfactant de l'arsenic lors de la croissance du germanium. En effet, il a été montré [114, 113, 124, 45] que lors de la croissance de germanium sur le GaAs, l'arsenic pouvait jouer un rôle de surfactant, c'est-à-dire qu'il reste concentré sur le front de croissance, en s'incorporant très peu dans la couche de germanium qui pousse en-dessous. Dans la mesure où la formation des nanocolonnes est liée à une décomposition spinodale sur le front de croissance, la présence d'arsenic peut être un obstacle majeur à la formation des nanocolonnes. De plus le dopage du Ge par l'As peut également, en modifiant l'état de charge du Mn jouer sur le mécanisme de décomposition spinodale (comme cela a été observé dans le système GaN :Fe [18])et donc sur la formation de nanocolonnes.

Si l'on veut parvenir à épitaxier des nanocolonnes de GeMn parallèles et continues sur GaAs, que ce soit pour des expériences de magnéto-transport ou pour la réalisation de spinLEDS GeMn/GaAs, un pas essentiel à franchir sera la réalisation de surfaces de GaAs atomiquement planes et non saturées en arsenic.

5.3 Hétérostructures à base d'empilements GeMn/Ge

Comme on l'a vu dans le chapitre 3, les nanocolonnes de GeMn sont en épitaxie avec le substrat de germanium, contraintes à basse température, et pouvant présenter des défauts de type dislocation à plus haute température. Il est donc tout à fait envisageable d'épitaxier de façon cohérente des couches de Ge et de GeMn de façon à former un empilement plus complexe contenant des couches de colonnes et des couches de germanium. Cette approche a déjà été utilisée dans les années 1990 pour la croissance d'empilements de boîtes quantiques pour la photonique infra-rouge.

5.3.1 Auto-organisation des nanostructures semiconductrices

La croissance des boîtes quantiques de semiconducteurs a soulevé depuis les années 1990 un intérêt considérable pour la thématique de l'auto-organisation des nanostructures. Le terme d'auto-organisation étant souvent employé pour décrire des phénomènes très différents, il est important de savoir précisément de quoi il s'agit.

Lors de la croissance de boîtes quantiques épitaxiées, la formation même de ces boîtes relève de l'auto-organisation, ou plus précisément de *l'auto-assemblage*. En effet, sous certaines conditions de croissance, le matériau déposé se structure naturellement à l'échelle nanométrique de façon à former un ensemble de nano-objets dont les propriétés morphologiques sont relativement semblables. A ce titre, la formation des nanocolonnes riches en Mn pendant la croissance des couches de GeMn s'apparente clairement à un phénomène d'auto-assemblage.

Il existe un second niveau d'auto-organisation qu'on appellera *auto-organisation latérale*. Il s'agit ici de parvenir à ce que les nanostructures s'ordonnent les unes par rapport aux autres à la surface du substrat sur lequel elles poussent, le cas idéal étant l'arrangement des nanostructures sur un réseau périodique.

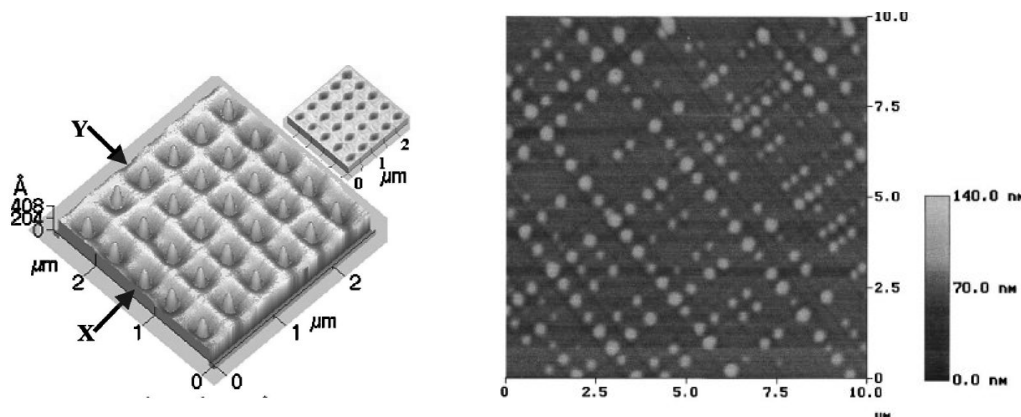


FIG. 5.11 : Exemples d'auto-organisation latérale de boîtes quantiques de Ge : A gauche, organisation par une structuration du substrat par lithographie (d'après Zhong [198]); A droite, organisation par un réseau de dislocations dans un film de SiGe/Si relaxé (d'après Xie [190])

Ce phénomène d'auto-organisation latérale ne se produit pas naturellement lors de la croissance d'îlots sur une surface atomiquement plane. En revanche, l'utilisation de substrats particuliers peut permettre la réalisation de cette auto-organisation latérale. En particulier, la morphologie de la surface et la contrainte (dans la mesure où il y a une différence de paramètre de maille entre les deux matériaux) influent fortement sur la position des nanostructures. Un substrat vicinal ou pré-structuré (par lithographie/gravure) va permettre d'organiser les nanostructures grâce à la morphologie de la surface, alors qu'un substrat présentant une variation périodique de la contrainte (générée par un réseau de dislocations par exemple) induira l'auto-organisation latérale des nano-objets pour des raisons de minimisation de l'énergie élastique des îlots épitaxiés. Sur la figure 5.11, on a représenté les résultats de Zhong [198] et Xie [190] concernant l'auto-organisation latérale de boîtes quantiques respectivement par une surface pré-structurée et un réseau de dislocations.

On peut également distinguer un troisième niveau d'auto-organisation que nous qualifierons d'*auto-organisation verticale*. Ce phénomène peut s'observer lors de la croissance de multicouches contenant des nanostructures enterrées. On parlera d'auto-organisation verticale lorsque qu'il existe une corrélation entre la positions des nanostructures d'une couche à l'autre de l'empilement. Le cas classique est celui des boîtes quantiques verticalement auto-organisées, alignées les unes au dessus des autres.

Sur la figure 5.12, on a rappelé les résultats obtenus par Darhuber sur des boîtes d'InGaAs, et Le Tahn pour les boîtes de Ge/Si. Il a été montré [176, 189] que cette auto-organisation verticale était la conséquence d'un champ de déformation résiduel

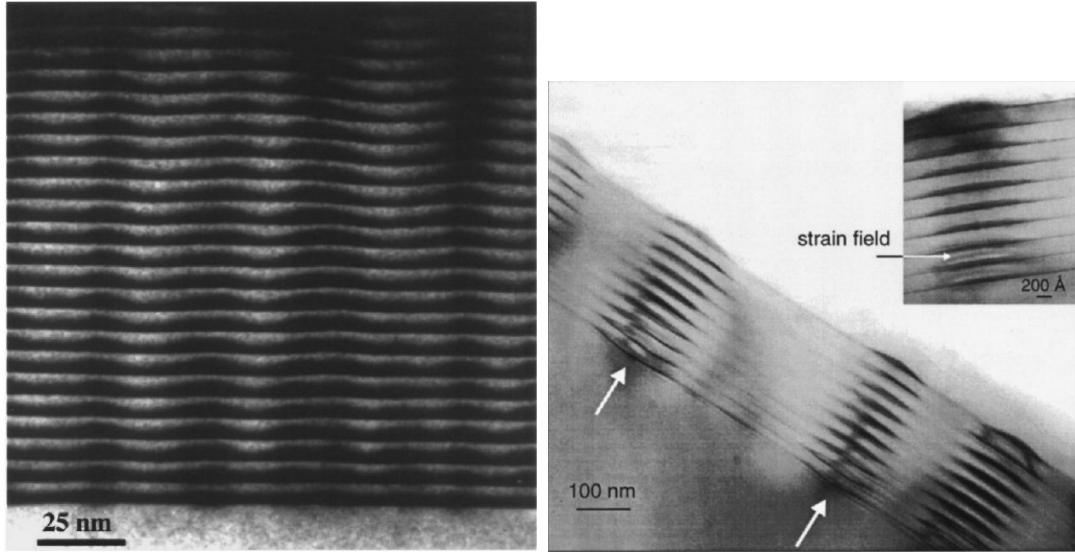


FIG. 5.12 : Exemples d'auto-organisation verticale de boîtes quantiques d'InGaAs sur GaAs à gauche (d'après Darhuber [48]) et de Ge sur Si à droite (d'après Le Tahnih [111])

induit à la surface de la couche d'encapsulation par la boîte quantique enterrée. Pour des petits îlots en épitaxie sur la surface, il est préférable pour minimiser leur énergie élastique de pousser au-dessus de l'îlot précédent, là où le paramètre de maille est le plus proche du sien. Dans le cas des boîtes d'InAs sur GaAs [189], la simulation comme l'expérience ont permis de montrer que cette corrélation verticale des îlots pouvait exister jusqu'à des épaisseurs d'espaceur de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

Dans le cadre des boîtes quantiques l'auto-organisation verticale a jusqu'à présent principalement été utilisée pour favoriser l'auto-organisation latérale. Tersoff [176] a montré qu'en augmentant le nombre de couches déposées, les boîtes quantiques des couches supérieures tendent à s'auto-organiser latéralement, ce qui diminue également la dispersion en taille des îlots, facteur essentiel pour l'émission de lumière. Nous allons voir que pour des nanostructures magnétiques telles que les nanocolonnes, l'auto-organisation verticale va être un atout majeur pour la réalisation de dispositifs utilisant le transport vertical dans les nanocolonnes.

5.3.2 Auto-organisation des nanocolonnes de GeMn

Dans le domaine du stockage de l'information, l'auto-organisation de nanostructures magnétiques semble être une voie prometteuse vers le stockage ultra-haute densité. Cette approche est couramment appelée *bottom-up*. Etant données les densités très importantes des nanocolonnes de GeMn, on peut penser qu'un système basé sur ces nanocolonnes pourrait être un candidat prometteur pour de telles applications.

Pour cette raison, nous nous sommes intéressés à l'auto-organisation des nanocolonnes de GeMn, et plus particulièrement à leur auto-organisation verticale.

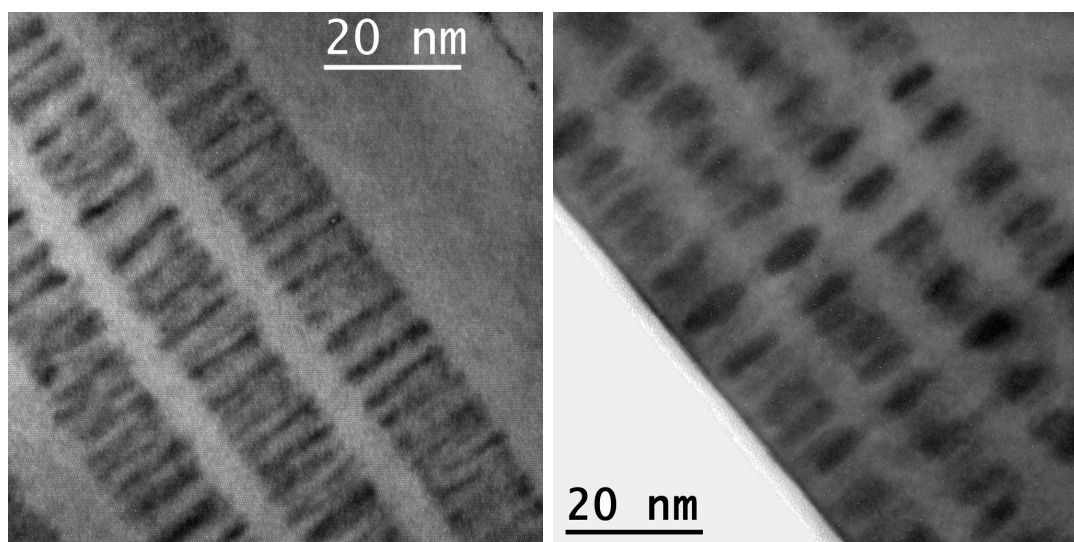


FIG. 5.13 : *Micrographies TEM haute résolution d'empilements $(\text{GeMn}/\text{Ge})_{\times 4}$ observées dans l'axe de zone $[110]$*

On a donc étudié des super-réseaux GeMn/Ge/GeMn. L'élaboration de ces super-réseaux nécessite des conditions de croissance particulières. En effet, la très forte diffusion du manganèse dans le germanium rend très difficile la séparation des colonnes d'une couche à l'autre pour des épaisseurs d'espaceur faibles (< 3 nm). Pour garantir des interfaces relativement abruptes, il est nécessaire de travailler à des températures modérées ($\lesssim 130^\circ\text{C}$). Cependant, il est également important de maintenir une mobilité à la surface suffisamment importante pour permettre la nucléation de colonnes bien définies, et sur les sites de nucléation les plus stables énergétiquement parlant. Sur la figure 5.13 on a représenté des vues en coupes de deux échantillons contenant des super-réseaux GeMn/Ge/GeMn. L'échantillon de gauche a été réalisé dans des conditions relativement *standard* (1.2 nm/min, 6%Mn, 100°C). Pour l'échantillon de droite en revanche, on a augmenté la température de croissance (140°C), diminué la vitesse de croissance (0.8 nm) de façon à favoriser la diffusion de surface ; on a également augmenté la concentration en Mn (10%Mn) de façon à augmenter le diamètre moyen des nanocolonnes. Pour les deux échantillons, les interfaces semblent relativement abruptes et l'épaisseur de l'espaceur correspond bien à l'épaisseur déposée de 5 nm. Bien que le contraste de ces images soit lié à la diffraction et non à la nature chimique des éléments, on peut tout de même raisonnablement supposer qu'on a réussi à limiter la diffusion du Mn dans l'espaceur.

Si l'on compare les deux clichés de la figure 5.13 il est assez clair que seul le second échantillon présente une auto-organisation verticale des nano-colonnes. Le premier échantillon présentant des colonnes très fines ne montre aucune corrélation entre la position des nanocolonnes d'une couches à l'autre. Il semble au vu de ces images que les nanocolonnes de petit diamètre ne permettent pas l'auto-organisation verticale, alors que pour des diamètres sensiblement plus importants, l'alignement des colonnes est quasiment systématique.

On peut comprendre ce phénomène au regard des théories élaborées dans le cadre de l'auto-organisation verticale des boîtes quantiques. En effet, dans ces modèles, le champ de déformation induit par un îlot dans la couche d'encapsulation est responsable de la localisation de l'îlot suivant sur cette couche d'encapsulation. Intéressons-nous au modèle le plus simple élaboré par Tersoff [176]. Dans ce modèle 2D, la déformation induite à la surface de la couche d'encapsulation s'écrit :

$$\epsilon(x) = C(x^2 + L^2)^{-3/2} \left(1 - \frac{3L^2}{x^2 + L^2} \right) \quad (5.1)$$

où

L est l'épaisseur de la couche d'encapsulation

x est la distance latérale par rapport à l'îlot encapsulé

C est un coefficient proportionnel au volume de l'îlot, à la différence de paramètre de maille, et dépendant également des constantes élastiques des matériaux.

Pour une épaisseur de couche d'encapsulation donnée, les valeurs les plus importantes du champ de déformation sont obtenues pour $x = 0$ ce qui correspond à un alignement vertical des îlots. De plus, pour une épaisseur L donnée, l'intensité du champ de déformation en surface augmente linéairement avec le volume de l'îlot enterré. Si l'auto-organisation verticale des nanocolonnes de GeMn est bien induite par la contrainte dans l'espaceur, on peut donc s'attendre effectivement à ce que des colonnes de diamètre plus important s'alignent plus facilement, dans la mesure où la déformation qu'elles génèrent dans la couche de germanium est plus forte et se propage plus loin. Malheureusement, nous n'avons pas pu par des techniques de microscopie électronique en transmission ou diffraction de rayons X mettre en évidence l'éventuel champ de déformation induit par les colonnes dans les couches de germanium, du fait de la faible taille des nanocolonnes (le diamètre des nanocolonnes est environ 10 fois plus petit que la taille des boîtes quantiques usuelles).

5.3.3 Dispositifs magnétiques à base de nanocolonnes auto-organisées de GeMn

Si l'on assimile les nanocolonnes à des nano-aimants mono-domaines, on peut imaginer stocker un bit d'information sur chaque nanocolonne. De plus l'auto-organisation verticale peut ici être d'un grand intérêt dans la mesure où elle ouvre la voie au transport vertical d'une colonne à une autre, pouvant présenter des aimantations alignées ou opposées. Il s'agit alors de fabriquer des nano-jonctions tunnel ou des nano-vannes de spin suivant la nature du transport à travers le système de colonnes.

Maintenant que l'on a montré qu'il était possible d'auto-organiser verticalement des nanocolonnes de GeMn, voyons dans quelle mesure un tel système peut apporter quelque chose à la réalisation de dispositifs pour la spintronique et le stockage de données.

Considérons un empilement de deux colonnes, assimilables à deux nano-aimants. Si l'on parvient à contacter cet empilement, on peut réaliser du transport de charge à travers cet empilement GeMn/Ge/GeMn (on peut supposer étant donné la concentration

de Mn (double accepteur) dans les colonnes, que celles-ci sont plus conductrices que la matrice, et que par conséquent, en transport vertical, les porteurs passent majoritairement dans les colonnes). Selon que les deux nanocolonnes ont leurs aimantations parallèles ou antiparallèles, on peut s'attendre à voir des effets de type GMR ou TMR (selon le mécanisme de transport) dans le transport vertical à travers l'empilement.

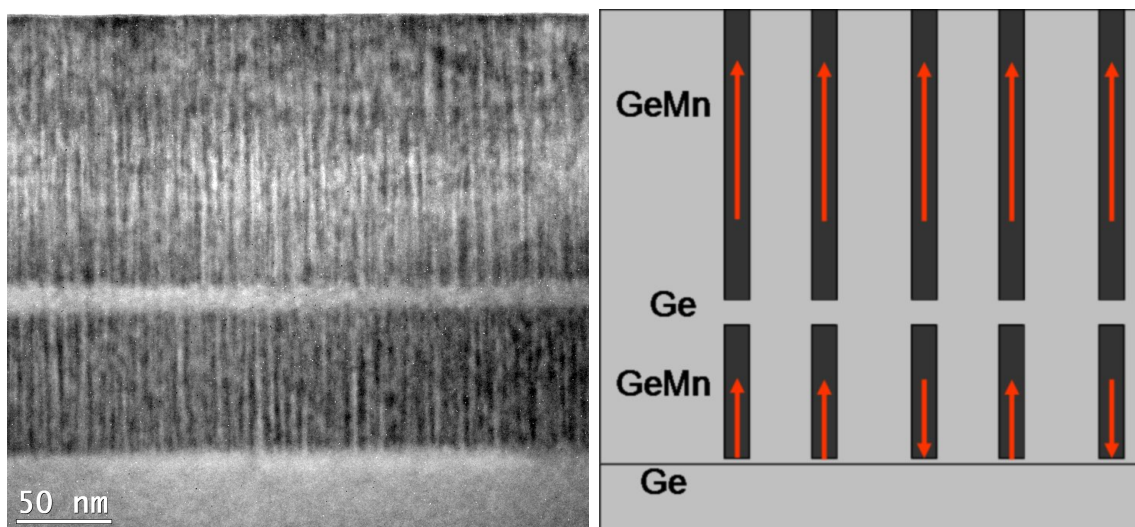


FIG. 5.14 : Micrographie TEM d'un empilement de Ge/GeMn/Ge. La différence d'épaisseur des couches de GeMn a pour objectif d'en modifier le champ coercitif. A droite, schéma de principe d'un réseau de nano-vannes de spin basé sur des nanocolonnes.

Dans les dispositifs à GMR tels que les vannes de spin [51], il est nécessaire que les deux couches ferromagnétiques présentent des champs coercitifs différents de sorte qu'il soit possible de retourner leurs aimantations de façon indépendante. Dans le cas des nanocolonnes de GeMn, on peut essayer de changer le champ coercitif des nanocolonnes en modifiant leur volume. Pour cela, il faut réaliser un empilement GeMn/Ge/GeMn, dont les deux couches de nanocolonnes ont des épaisseurs différentes. On a représenté sur la figure 5.14 une image TEM d'une bicouche de colonnes dont l'une des couches a une épaisseur double de l'autre. Le cycle d'aimantation d'un tel système mesuré à 5 K est représenté sur la figure 5.15. Ce cycle ne permet pas de mettre en évidence de double saut d'aimantation qui traduirait un retournement successif des deux couches de nanocolonnes.

Si l'on souhaite utiliser les empilements de nanocolonnes de GeMn pour réaliser des vannes de spin à l'échelle nanométrique, il est indispensable de dissocier l'aimantation des deux couches de nanocolonnes, ce que nous n'avons pas pu mettre en évidence. Une raison simple à cela peut être la présence d'un couplage magnétique important entre les colonnes alignées. Dans la partie 4.2.2, on a montré que pour une couche de GeMn, les colonnes subissent un champ d'interaction de l'ordre de 0.05T responsable d'un couplage antiferromagnétique dans une couche de colonnes. D'une couche de GeMn à l'autre, il

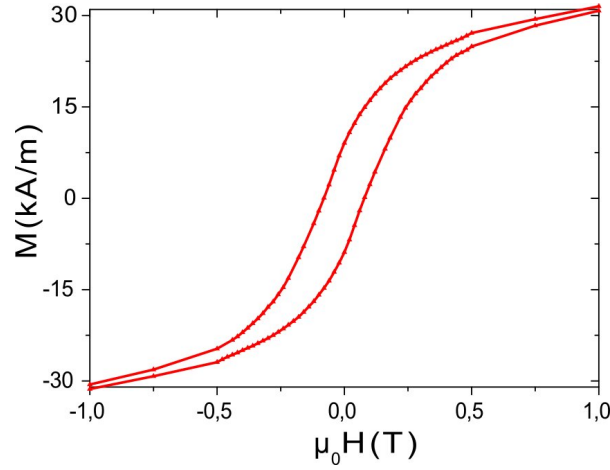


FIG. 5.15 : Cycle d'aimantation d'un empilement de $Ge/GeMn/Ge/GeMn/Ge$ mesuré à 5 K

est probable que les colonnes subissent le champ de fuite induit par l'autre couche, si bien qu'elles se couplent ferromagnétiquement. Si ce couplage est trop important, les deux couches de nanocolonnes se retournent simultanément.

Une solution susceptible de permettre un découplage de ces colonnes consiste à modifier fortement l'anisotropie d'une des deux couches, en la couplant à un antiferromagnétique. C'est ce procédé qui est généralement utilisé pour bloquer la couche dure dans les vannes de spin. Dans la partie 5.1.4 on a vu que le dépôt d'une couche de Mn sur la surface de l'échantillon induisait un effet de décalage d'échange sur les nanocolonnes. Des structures $MnO/GeMn/Ge/GeMn$ ont été réalisées, mais n'ont pas permis de démontrer le découplage des nanocolonnes d'un plan à l'autre.

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à trois systèmes très différents basés sur des nanocolonnes de GeMn. L'étude de ces systèmes visait à démontrer la possibilité d'utiliser les couches colonnaires de GeMn comme un matériau fonctionnel, dont il est possible de modifier les propriétés magnétiques, et dont on peut imaginer l'intégration dans des dispositifs pour l'électronique de spin.

L'étude du décalage d'échange dans le système $GeMn/MnO$ a permis de montrer qu'il est possible de coupler les nanocolonnes ferromagnétiques avec la couche de MnO antiferromagnétique de façon à observer un effet de décalage d'échange de la couche de GeMn. Ce décalage d'échange des nanocolonnes se traduit également par une augmentation significative du champ coercitif puisqu'il a presque doublé. Ce durcissement des couches de nanocolonnes est particulièrement intéressant dans la mesure où il devrait nous permettre de dissocier, magnétiquement parlant, plusieurs couches de nanocolonnes dans un empilement, en fonction de leur champ coercitif.

L'étude de la croissance sur GaAs avait pour objectif de démontrer la faisabilité de la

croissance de nanocolonnes de GeMn sur GaAs à des fins d'injection de spin dans GaAs notamment. Nous avons pu montrer que malgré une détérioration sensible de l'alignement des colonnes, il était possible de réaliser la croissance d'une couche de colonnes de GeMn sur une surface de GaAs riche gallium. En revanche, l'effet surfactant de l'arsenic lors de la croissance sur une surface de GaAs riche en arsenic rend impossible la formation des colonnes. Pour la réalisation d'une couche de colonnes parallèles de GeMn sur un substrat de GaAs, il est indispensable de maîtriser parfaitement la procédure de préparation des substrats de GaAs de façon à avoir une surface atomiquement plane et non saturée en arsenic.

Pour finir, nous avons réussi à montrer qu'il était possible de réaliser l'auto-organisation verticale des nanocolonnes. Ce résultat est très encourageant car il ouvre une voie vers la réalisation de dispositifs utilisant le transport GMR (vanne de spin) ou TMR (jonction tunnel magnétique) à l'échelle nanométrique, les deux nanocolonnes auto-assemblées remplaçant les deux couches magnétiques dans les dispositifs traditionnels. Une étape indispensable pour envisager l'intégration des nanocolonnes dans de tels dispositifs sera la démonstration du découplage entre les deux couches de nanocolonnes que nous n'avons pas encore mis en évidence.

Conclusion et perspectives

Cette thèse a porté sur l'étude des propriétés physiques des phases de GeMn pour l'électronique de spin. En effet, ce matériau présente *a priori* un grand potentiel en tant que semiconducteur ferromagnétique pour des applications en spintronique. S'agissant d'un matériau relativement nouveau, l'effort majeur a porté sur la maîtrise de l'élaboration des couches minces de GeMn, en particulier pour s'affranchir des phases secondaires métalliques. On a également mis un fort accent sur la caractérisation par microscopie électronique en transmission des échantillons pour essayer de comprendre la nature et l'origine de la structure colonnaire et relier la structure de nos échantillons à leurs propriétés magnétiques.

Dans les chapitres 3 et 4, nous nous sommes intéressés à la croissance de couches de GeMn ainsi qu'à la structure et les propriétés magnétiques des phases obtenues. Nous avons montré qu'il était possible par la technique d'épitaxie par jets moléculaires à basse température de réaliser des couches exemptes des précipités de Ge_3Mn_5 et autres phases secondaires métalliques. De plus, nous avons mis en évidence de façon systématique la ségrégation du Mn dans des nanocolonnes traversant le film dans la direction de croissance. Dans les films ne contenant pas de précipité, nous avons montré grâce aux mesures SQUID que les nanocolonnes sont responsables d'un signal ferromagnétique jusqu'à des températures de l'ordre de 150-200K, alors que les atomes de Mn dilués dans la matrice (en concentration inférieure à 1%) sont paramagnétiques. Cependant les nanocolonnes, de par leur petite taille (~ 3 nm de diamètre), sont superparamagnétiques ce que nous avons pu montrer par l'analyse des courbes ZFC-FC. La comparaison des cycles d'hystérésis et des courbes ZFC-FC mesurés suivant les directions cristallographiques [110] (dans le plan du film) et [001] (perpendiculaire au plan du film) a permis de mettre en évidence une absence d'anisotropie magnétique. Nous avons également montré que dans certaines conditions de croissance, il est possible de synthétiser des nanocolonnes riches en manganèse, ferromagnétiques à haute température ($>400\text{K}$). Ces nanocolonnes présentent une structure cristalline différente de celle du germanium comme nous avons pu le montrer en TEM. Nous avons pu mettre en évidence que ces colonnes présentent une anisotropie légèrement planaire contrairement aux colonnes dont la température de Curie est plus basse.

Sur les propriétés des nanocolonnes, certaines questions restent en suspens et continuent de faire l'objet de nombreux travaux au sein du laboratoire. Malgré toutes les techniques de caractérisation mises en œuvre (TEM haute résolution et diffraction de

rayons X sur synchrotron, EXAFS), les structures cristalline et chimique à l'intérieure des colonnes ainsi que leur évolution avec les paramètres de croissance n'ont pas vraiment été résolues, particulièrement pour les colonnes élaborées à haute température. La difficulté réside essentiellement dans la petite taille (quelques nanomètres) des nanocolonnes. Cependant, bien que leur interprétation soit encore difficile, une *signature* de ces nanocolonnes a été observée dans les spectres EXAFS¹ ainsi que dans la structure fine des pics de Bragg² (non détaillée dans ce manuscrit). Une collaboration a été mise en place avec des théoriciens pour confronter ces informations avec des structures cristallines calculées *ab initio*, ce qui devrait permettre de connaître la structure de ces nanocolonnes³. Ces modèles théoriques devraient également, une fois la structure identifiée, permettre de remonter à la structure magnétique dans les colonnes, de calculer ainsi des paramètres physiques tels que la température de Curie et d'identifier l'origine du ferromagnétisme à haute température dans les nanocolonnes de GeMn. Il sera alors également possible de quantifier les différentes anisotropies pour comprendre par quels mécanismes se fait la compensation de l'anisotropie de forme.

D'autres expériences ont été entreprises pour comprendre les propriétés magnétiques à l'échelle nanométrique, dont les résultats n'ont pas été abordés ici. Nous avons notamment réalisé des expériences de dichroïsme magnétique circulaire de rayons X (XMCD)⁴ à BESSY pour sonder la part du moment de spin et moment orbital dans l'aimantation globale ainsi que pour quantifier l'anisotropie magnétocristalline des nanocolonnes. D'autre part, des mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE)⁵ sont en cours pour étudier l'anisotropie magnétique des nanocolonnes, leurs interactions et quantifier la part des ions magnétiques de Mn dilués dans la matrice de germanium.

La technique d'holographie magnétique dans un microscope électronique à transmission semble également particulièrement adaptée pour sonder la structure magnétique des couches à l'échelle du nanomètre dans leur état rémanent⁶.

Les propriétés de transport de nos films colonnaires de GeMn, bien que ne figurant pas dans ce manuscrit, ont déjà fait l'objet d'un certain nombre d'études qui ont notamment conduit à la mise en évidence d'un transport polarisé en spin à température ambiante [91]. Des études plus poussées du transport latéral à travers les nanocolonnes sont actuellement en cours⁷. De plus, une expérience de transport vertical sur une colonne unique grâce à la technique de nano-indentation est en train de se mettre en place, ce qui permettra d'approfondir la compréhension du transport dans les nanocolonnes⁸.

¹Collaboration avec M. Rovezzi et F. d'Acapito (*BM08/ESRF*)

²Collaboration avec S. Tardif (*Institut Néel*) et V. Favre-Nicolin (*UJF*)

³Collaboration avec E. Arras et P. Pochet (*CEA/INAC/SP2M/LSim*)

⁴Collaboration avec S. Tardif, S. Cherifi, J. Cibert (*Institut Néel*) et D. Schmitz (*BESSY*)

⁵Collaboration avec S. Gambarelli, Vincent Maurel (*CEA/INAC/SCIB*) et Nicolas Vukadinovic (*Dassault Aviation*)

⁶Collaboration avec A. Masseboeuf, Christophe Arm et P. Bayle Guillemaud (*CEA/INAC/SP2M/LEMMA*)

⁷Collaboration avec I-S. Yu (*CEA/INAC/SP2M*), V. Baltz(*CEA/INAC/SPINTEC*) et J. Cibert (*Institut Néel*)

⁸Collaboration avec R. Mattana, J-M. Georges(*CNRS-Thalès*) et V. Baltz(*CEA/INAC/SPINTEC*)

Dans le dernier chapitre, nous nous sommes intéressés à des utilisations prospectives des nanocolonnes de GeMn. Nous avons pu montrer qu'il était possible de modifier les propriétés magnétiques des nanocolonnes grâce à un effet de décalage d'échange induit par un matériau antiferromagnétique. Nous avons également commencé la croissance de nanocolonnes sur le GaAs dans l'objectif à long terme de réaliser des structures émettrices de lumière polarisée circulairement par la recombinaison de porteurs polarisés en spin. Nous avons démontré, pour des surfaces riches en gallium, la faisabilité de la croissance de colonnes sur le GaAs. Cependant, pour parvenir à une croissance de nanocolonnes parallèles sur GaAs, il reste à mettre en place une procédure de préparation des substrats qui permette à la surface de GaAs d'être parfaitement bidimensionnelle sans être saturée en arsenic. De cette surface dépendront les propriétés de nanocolonnes de GeMn épitaxiées. Nous nous sommes finalement penchés sur la thématique de l'auto-organisation, en nous intéressant au phénomène d'auto-organisation verticale. Cette auto-organisation a pu être démontrée, ouvrant la voie à la réalisation de nano-jonctions tunnel magnétiques ou de nano-vannes de spin. Cependant, il ne sera possible de tirer parti de cet alignement vertical que s'il est possible de découpler magnétiquement les nanocolonnes empilées. Un travail important reste à accomplir pour organiser ces nanocolonnes sans les coupler magnétiquement. Pour finir, l'utilisation des nanocolonnes comme dispositifs pour le transport vertical localisé ne peut présenter un intérêt en termes d'applications que si l'on démontre qu'il est également possible d'auto-organiser latéralement ces nanocolonnes. On peut pour cela penser à l'utilisation de substrats vicinaux présentant des réseaux de marches atomiques ou à l'utilisation de substrats présentant un réseau de dislocations enterrées.

Enfin, dans ce manuscrit nous avons interprété la formation des colonnes comme un mécanisme de décomposition spinodale de surface. Or il a été discuté par T. Dietl [52] de l'utilisation de co-dopants pour modifier l'état de charge des impuretés magnétiques. Cette modification de l'état de charge permet d'influer sur les interactions entre éléments magnétiques, et donc sur le phénomène de décomposition spinodale. Ce phénomène a pu être mis en évidence expérimentalement par Bonanni *et al* [18] dans le cadre du (Ga,Fe)N co-dopé avec du silicium ou du magnésium. L'utilisation du co-dopage devrait donc permettre dans une certaine mesure de contrôler le phénomène de décomposition spinodale.

Bibliographie

- [1] C. ADELMANN, X. LOU, J. STRAND, C. J. P. M, AND P. A. CROWELL, *Spin injection and relaxation in ferromagnet-semiconductor heterostructures*, Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 71 (2005), p. 121301.
- [2] S. AHLERS, D. BOUGEARD, N. SIRCAR, G. ABSTREITER, A. TRAMPERT, M. OPEL, AND R. GROSS, *Magnetic and structural properties of GeMn films : Precipitation of intermetallic nanomagnets*, Phys. Rev. B, 74 (2006), p. 214411.
- [3] F. J. ALBERT, J. A. KATINE, R. A. BUHRMAN, AND D. C. RALPH, *Spin-polarized current switching of a Co thin film nanomagnet*, Applied Physics Letters, 77 (2000), pp. 3809–3811.
- [4] S. F. ALVARADO AND P. RENAUD, *Observation of spin-polarized-electron tunneling from a ferromagnet into GaAs*, Phys. Rev. Lett., 68 (1992), pp. 1387–1390.
- [5] A. L. ANKUDINOV, B. RAVEL, J. J. REHR, AND S. D. CONRADSON, *Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of X-ray-absorption near-edge structure*, Phys. Rev. B, 58 (1998), pp. 7565–7576.
- [6] I. APPELBAUM, B. HUANG, AND D. J. MONSMA, *Electronic measurement and control of spin transport in silicon*, Nature, 447 (2007), pp. 295–298.
- [7] J. R. ARTHUR, *Interaction of Ga and As₂ Molecular Beams with GaAs Surfaces*, Journal of Applied Physics, 39 (1968), pp. 4032–4034.
- [8] C. AWO-AFFOUDA, M. BOLDUC, M. B. HUANG, F. RAMOS, K. A. DUNN, B. THIEL, G. AGNELLO, AND V. P. LABELLA, *Observation of crystallite formation in ferromagnetic Mn-implanted Si*, Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, 24 (2006), pp. 1644–1647.
- [9] M. N. BAIBICH, J. M. BROTO, A. FERT, F. N. VAN DAU, F. PETROFF, P. EITENNE, G. CREUZET, A. FRIEDERICH, AND J. CHAZELAS, *Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices*, Phys. Rev. Lett., 61 (1988), pp. 2472–2475.
- [10] R. S. BAUER AND J. C. MCMENAMIN, *Ge-GaAs(110) interface formation*, Journal of Vacuum Science and Technology, 15 (1978), pp. 1444–1449.
- [11] G. E. BECKER AND J. C. BEAN, *Acceptor dopants in silicon molecular-beam epitaxy*, Journal of Applied Physics, 48 (1977), pp. 3395–3399.
- [12] A. BERKOWITZ AND K. TAKANO, *Exchange bias : A review*, J. Magn. Magn. Mater, 200 (1999), pp. 552–570.

-
- [13] E. BIEGGER, L. STAHELI, M. FONIN, U. RUDIGER, AND Y. S. DEDKOV, *Intrinsic ferromagnetism versus phase segregation in Mn-doped Ge*, Journal of Applied Physics, 101 (2007), p. 103912.
- [14] C. BIHLER, C. JAEGER, T. VALLAITIS, M. GJUKIC, M. S. BRANDT, E. PIPPEL, J. WOLTERS DORF, AND U. GÖSELE, *Structural and magnetic properties of Mn_5Ge_3 clusters in a dilute magnetic germanium matrix*, Appl. Phys. Lett., 88 (2006), p. 112506.
- [15] G. BINASCH, P. GRÜNBERG, F. SAURENBACH, AND W. ZINN, *Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange*, Phys. Rev. B, 39 (1989), pp. 4828–4830.
- [16] J. D. BOECK, R. OESTERHOLT, A. V. ESCH, H. BENDER, C. BRUYNSE-RAEDE, C. V. HOOF, AND G. BORGHIS, *Nanometer-scale magnetic MnAs particles in GaAs grown by molecular beam epitaxy*, Applied Physics Letters, 68 (1996), pp. 2744–2746.
- [17] M. BOLDUC, C. AWO-AFFOUDA, A. STOLLENWERK, M. B. HUANG, F. G. RAMOS, G. AGNELLO, AND V. P. LABELLA, *Above room temperature ferromagnetism in Mn-ion implanted Si*, Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 71 (2005), p. 033302.
- [18] A. BONANNI, A. NAVARRO-QUEZADA, T. LI, M. WEGSCHEIDER, Z. MATĚJ, V. HOLÝ, R. T. LECHNER, G. BAUER, M. ROVEZZI, F. D'ACAPITO, M. KIECANA, M. SAWICKI, AND T. DIETL, *Controlled Aggregation of Magnetic Ions in a Semiconductor : An Experimental Demonstration*, Physical Review Letters, 101 (2008), p. 135502.
- [19] F. BOSCHERINI, *X-ray absorption fine structure in the study of semiconductor heterostructures and nanostructures*, no. 289–330 in Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures, Elsevier, Amsterdam, 2008.
- [20] D. BOUGEARD, S. AHLERS, A. TRAMPERT, N. SIRCAR, AND G. ABSTREITER, *Clustering in a Precipitate-Free GeMn Magnetic Semiconductor*, Phys. Rev. Lett., 97 (2006), p. 237202.
- [21] H. BOUKARI, P. KOSSACKI, M. BERTOLINI, D. FERRAND, J. CIBERT, S. TATARENKO, A. WASIELA, J. A. GAJ, AND T. DIETL, *Light and electric field control of ferromagnetism in magnetic quantum structures*, Phys. Rev. Lett., 88 (2002), p. 207204.
- [22] H. BRAAK, R. GAREEV, D. BURGLER, R. SCHREIBER, P. GRUNBERG, AND C. SCHNEIDER, *Magnetic characteristics of epitaxial Ge(Mn,Fe) diluted films – a new room temperature magnetic semiconductor ?*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 286 (2005), pp. 46– 50.
- [23] J. CAHN, *Coherent fluctuations and nucleation in isotropic solids*, Acta Metallurgica, 10 (1962), pp. 907–913.
- [24] J. W. CAHN, *Free Energy of a Nonuniform System. II. Thermodynamic Basis*, The Journal of Chemical Physics, 30 (1959), pp. 1121–1124.

- [25] J. W. CAHN, *On spinodal decomposition*, Acta Metallurgica, 9 (1961), pp. 795–801.
- [26] J. W. CAHN, *Phase separation by spinodal decomposition in isotropic systems*, The Journal of Chemical Physics, 42 (1965), pp. 93–99.
- [27] J. W. CAHN AND J. E. HILLIARD, *Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy*, The Journal of Chemical Physics, 28 (1958), pp. 258–267.
- [28] J. W. CAHN AND J. E. HILLIARD, *Free Energy of a Nonuniform System. III. Nucleation in a Two-Component Incompressible Fluid*, The Journal of Chemical Physics, 31 (1959), pp. 688–699.
- [29] W. CAI AND J. WAN, *Facile synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles in liquid polyols*, Journal of Colloid And Interface Science, 305 (2007), pp. 366–370.
- [30] L. CASTELLIZ, *Kristallstruktur von Mn_5Ge_3 und einiger ternären Phasen mit zwei Übergangselementen*, Monatshefte für Chemie, 84 (1953), pp. 765–776.
- [31] S. CHAMBERS, *Epitaxial growth and properties of thin film oxides*, Surface science reports, 39 (2000), pp. 105–180.
- [32] C.-A. CHANG, *Interface morphology of epitaxial growth of Ge on GaAs and GaAs on Ge by molecular beam epitaxy*, Journal of Applied Physics, 53 (1982), pp. 1253–1255.
- [33] C.-A. CHANG, A. SEGMÜLLER, L. L. CHANG, AND L. ESAKI, *Ge-GaAs superlattices by molecular beam epitaxy*, Applied Physics Letters, 38 (1981), pp. 912–914.
- [34] R. W. CHANTRELL, N. WALMSLEY, J. GORE, AND M. MAYLIN, *Calculations of the susceptibility of interacting superparamagnetic particles*, Phys. Rev. B, 63 (2000), p. 024410.
- [35] E. CHASON, J. Y. TSAO, K. M. HORN, AND S. T. PICRAUX, *Dynamics of growth roughening and smoothening on Ge (001)*, Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures, 7 (1989), pp. 332–336.
- [36] D. CHIBA, F. MATSUKURA, AND H. OHNO, *Electric-field control of ferromagnetism in (Ga,Mn)As*, Applied Physics Letters, 89 (2006), p. 162505.
- [37] D. CHIBA, Y. SATO, T. KITA, F. MATSUKURA, AND H. OHNO, *Current-Driven Magnetization Reversal in a Ferromagnetic Semiconductor (Ga,Mn)As/GaAs/(Ga,Mn)As Tunnel Junction*, Phys. Rev. Lett., 93 (2004), p. 216602.
- [38] S. H. CHIU, H. S. HSU, AND J. C. A. HUANG, *The molecular beam epitaxy growth, structure, and magnetism of $Si_{1-x}Mn_x$ films*, Proceedings of the 52nd Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, 103 (2008), p. 07D110.
- [39] S. CHO, S. CHOI, S. C. HONG, Y. KIM, J. B. KETTERSON, B.-J. KIM, Y. C. KIM, AND J.-H. JUNG, *Ferromagnetism in Mn-doped Ge*, Phys. Rev. B, 66 (2002), p. 033303.

-
- [40] Y. J. CHO, C. H. KIM, H. S. KIM, W. S. LEE, S.-H. PARK, J. PARK, S. Y. BAE, B. KIM, H. LEE, AND J.-Y. KIM, *Ferromagnetic $Ge_{1-x}M_x$ ($M = Mn, Fe, \text{ and } Co$) Nanowires*, Chemistry of Materials, 20 (2008), pp. 4694–4702.
- [41] S. CHOI, S. C. HONG, S. CHO, Y. KIM, J. B. KETTERSON, C.-U. JUNG, K. RHIE, B.-J. KIM, AND Y. C. KIM, *Ferromagnetism in Cr-doped Ge*, Applied Physics Letters, 81 (2002), pp. 3606–3608.
- [42] S. CHOI, S. C. HONG, S. CHO, Y. KIM, J. B. KETTERSON, C.-U. JUNG, K. RHIE, B.-J. KIM, AND Y. C. KIM, *Ferromagnetic properties in Cr, Fe-doped Ge single crystals*, Journal of Applied Physics, 93 (2003), pp. 7670–7672.
- [43] A. CONTINENZA, G. PROFETA, AND S. PICOZZI, *Transition metal impurities in Ge : Chemical trends and codoping studied by electronic structure calculations*, Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 73 (2006), p. 035212.
- [44] A. CONTINENZA, G. PROFETA, AND S. PICOZZI, *Transition metal doping in Ge*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 310 (2007), pp. 2147–2149.
- [45] M. COPEL, M. C. REUTER, M. HORN VON HOEGEN, AND R. M. TROMP, *Influence of surfactants in Ge and Si epitaxy on Si(001)*, Phys. Rev. B, 42 (1990), pp. 11682–11689.
- [46] F. D’ACAPITO, S. COLONNA, S. PASCARELLI, G. ANTONIOLI, A. BALERNA, A. BAZZINI, F. BOSCHERINI, F. CAMPOLUNGO, G. CHINI, G. DALBA, I. DAVOLI, P. FORNASINI, R. GRAZIOLA, G. LICHERI, C. MENEGHINI, F. ROCCA, L. SANGIORGIO, V. SCIARRA, V. TULLIO, AND S. MOBILIO, *GILDA (Italian Beamline) on BM08*, ESRF Newsletter, 30 (1998), p. 42.
- [47] G. DALBA, P. FORNASINI, M. GRAZIOLI, AND F. ROCCA, *Local disorder in crystalline and amorphous germanium*, Phys. Rev. B, 52 (1995), pp. 11034–11043.
- [48] A. A. DARHUBER, V. HOLY, J. STANGL, G. BAUER, A. KROST, F. HEINRICHS-DORFF, M. GRUNDMANN, D. BIMBERG, V. M. USTINOV, P. S. KOP’EV, A. O. KOSOGOV, AND P. WERNER, *Lateral and vertical ordering in multilayered self-organized InGaAs quantum dots studied by high resolution X-ray diffraction*, Applied Physics Letters, 70 (1997), pp. 955–957.
- [49] S. DATTA AND B. DAS, *Electronic analog of the electro-optic modulator*, Applied Physics Letters, 56 (1990), pp. 665–667.
- [50] J. E. DAVEY AND T. PANKEY, *Epitaxial GaAs Films Deposited by Vacuum Evaporation*, Journal of Applied Physics, 39 (1968), pp. 1941–1948.
- [51] B. DIENY, V. S. SPERIOSU, S. METIN, S. S. P. PARKIN, B. A. GURNEY, P. BAUMGART, AND D. R. WILHOIT, *Magnetotransport properties of magnetically soft spin-valve structures (invited)*, 35th annual conference on magnetism and magnetic materials, 69 (1991), pp. 4774–4779.
- [52] T. DIETL, *From our readers : Self-organized growth controlled by charge states of magnetic impurities*, Nature Mat., 5 (2006), p. 673.

- [53] T. DIETL, H. OHNO, AND F. MATSUKURA, *Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors*, Phys. Rev. B, 63 (2001), p. 195205.
- [54] T. DIETL, H. OHNO, F. MATSUKURA, J. CIBERT, AND D. FERRAND, *Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors*, Science, 287 (2000), pp. 1019–1022.
- [55] F. D’ORAZIO, F. LUCARI, N. PINTO, L. MORRESI, AND R. MURRI, *Toward room temperature ferromagnetism of Ge :Mn systems*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 272-276 (2004), pp. 2006–2007.
- [56] S. M. DURBIN, J. HAN, S. O, M. KOBAYASHI, D. R. MENKE, R. L. GUNSHOR, Q. FU, N. PELEKANOS, A. V. NURMIKKO, D. LI, J. GONSALVES, AND N. OTSUKA, *Zinc-blende mnte : Epilayers and quantum well structures*, Applied Physics Letters, 55 (1989), pp. 2087–2089.
- [57] K. DZIATKOWSKI, Z. GE, X. LIU, AND J. K. FURDYNA, *Identification of unidirectional anisotropy in exchange-biased MnO/GaMnAs bilayers using ferromagnetic resonance*, Applied Physics Letters, 88 (2006), p. 142513.
- [58] K. F. EID, M. B. STONE, K. C. KU, O. MAKSIMOV, P. SCHIFFER, N. SAMARTH, T. C. SHIH, AND C. J. P. M, *Exchange biasing of the ferromagnetic semiconductor Ga_{1-x}Mn_xAs*, Applied Physics Letters, 85 (2004), pp. 1556–1558.
- [59] M. ELLNER, *Kristallstrukturdaten von Mn₂Ge*, J. Appl. Cryst., 13 (1980), pp. 99–100.
- [60] M. ELSSEN, O. BOULLE, J.-M. GEORGE, H. JAFFRES, R. MATTANA, V. CROS, A. FERT, A. LEMAITRE, R. GIRAUD, AND G. FAINI, *Spin transfer experiments on (Ga,Mn)As/(In,Ga)As/(Ga,Mn)As tunnel junctions*, Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 73 (2006), p. 035303.
- [61] J. FABIAN, A. MATOS-ABIAGUE, C. ERTLER, P. STANO, AND I. ZUTIC, *Semiconductor Spintronics*, Arxiv preprint arXiv :0711.1461, (2007).
- [62] J. FALTA, M. C. REUTER, AND R. M. TROMP, *Growth modes of Ge on GaAs(001)*, Applied Physics Letters, 65 (1994), pp. 1680–1682.
- [63] A. FERT AND H. JAFFRÈS, *Conditions for efficient spin injection from a ferromagnetic metal into a semiconductor*, Phys. Rev. B, 64 (2001), p. 184420.
- [64] R. FIEDERLING, M. KEIM, G. REUSCHER, W. OSSAU, G. SCHMIDT, A. WAAG, AND L. MOLENKAMP, *Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode*, Nature, 402 (1999), pp. 787–790.
- [65] A. FILIPE, A. SCHUHL, AND P. GALTIER, *Structure and magnetism of the Fe/GaAs interface*, Applied Physics Letters, 70 (1997), pp. 129–131.
- [66] J. B. FORSYTH AND P. J. BROWN, *The spatial distribution of magnetisation density in Mn₅Ge₃*, J. Phys. : Condens. Matter, 2 (1990), p. 2713.
- [67] F. C. FRANK AND J. H. VAN DER MERWE, *One-Dimensional Dislocations. I. Static Theory*, Royal Society of London Proceedings Series A, 198 (1949), pp. 205–216.

-
- [68] F. C. FRANK AND J. H. VAN DER MERWE, *One-Dimensional Dislocations. II. Misfitting Monolayers and Oriented Overgrowth*, Royal Society of London Proceedings Series A, 198 (1949), pp. 216–225.
- [69] O. FRUCHART, P.-O. JUBERT, C. MEYER, M. KLAUA, J. BARTHEL, AND J. KIRSCHNER, *Vertical self-organization of epitaxial magnetic nanostructures*, J. Magn. Magn. Mat., 239 (2002), p. 224.
- [70] T. FUKUSHIMA, K. SATO, H. KATAYAMA-YOSHIDA, AND P. H. DEDERICH, *Spinodal decomposition under layer by layer growth condition and high curie temperature quasi-one-dimensional nano-structure in dilute magnetic semiconductors*, Jpn. J. Appl. Phys, 45 (2006), p. L416.
- [71] J. K. FURDYNA, *Diluted magnetic semiconductors*, Journal of Applied Physics, 64 (1988), pp. R29–R64.
- [72] J. K. FURDYNA, X. LIU, Y. SASAKI, S. J. POTASHNIK, AND P. SCHIFFER, *Ferromagnetic III-Mn-V semiconductor multilayers : Manipulation of magnetic properties by proximity effects and interface design*, Journal of Applied Physics, 91 (2002), pp. 7490–7495.
- [73] M. GAJDZIK, C. SURGERS, M. KELEMEN, B. HILLEBRANDS, AND H. V. LOHNEYSSEN, *Ferromagnetism above room temperature in Mn-Si-C alloy films*, Applied Physics Letters, 68 (1996), pp. 3189–3190.
- [74] M. GAJDZIK, C. SÜRGERS, M. KELEMEN, AND H. LÖHNEYSSEN, *Strongly enhanced Curie temperature in carbon-doped Mn_5Ge_3 films*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 221 (2000), pp. 248–254.
- [75] M. GAJDZIK, C. SURGERS, M. KELEMEN, AND H. V. LOHNEYSSEN, *Ferromagnetism in carbon-doped Mn_5Si_3 films*, Journal of applied physics, 87 (2000), pp. 6013–6015.
- [76] C. GATEL, *Elaboration et étude d'un système hybride oxyde ferrimagnétique / Métal non magnétique / Oxyde ferrimagnétique*, PhD thesis, INSA Toulouse, 2004.
- [77] J. I. GITTLEMAN, B. ABELES, AND S. BOZOWSKI, *Superparamagnetism and relaxation effects in granular Ni-SiO₂ and Ni-Al₂O₃ films*, Phys. Rev. B, 9 (1974), pp. 3891–3897.
- [78] K. GÜNTHER, *Three-temperature method*, Z.Naturforschg, 13A (1958), p. 1958.
- [79] I. GOLDFARB, J. L. AZAR, A. GRISARU, E. GRUNBAUM, AND M. NATHAN, *Molecular-beam epitaxy of Ge on GaAs(001) and Si capping*, Journal of Applied Physics, 93 (2003), pp. 3057–3062.
- [80] R. GOSWAMI, G. KIOSEOGLU, A. HANBICKI, B. JONKER, AND G. SPANOS, *Formation of Cr-germanide nanoparticles during growth of epitaxial Ge-Cr thin film*, Acta Mat., 52 (2004), p. 2419.
- [81] R. GOSWAMI, G. KIOSEOGLU, A. T. HANBICKI, O. M. J. VAN 'T ERVE, B. T. JONKER, AND G. SPANOS, *Growth of ferromagnetic nanoparticles in Ge :Fe thin films*, Applied Physics Letters, 86 (2005), p. 032509.

- [82] A. T. HANBICKI, O. M. J. VAN 'T ERVE, R. MAGNO, G. KIOSEOGLOU, C. H. LI, B. T. JONKER, G. ITSKOS, R. MALLORY, M. YASAR, AND A. PETROU, *Analysis of the transport process providing spin injection through an Fe/AlGaAs Schottky barrier*, Applied Physics Letters, 82 (2003), pp. 4092–4094.
- [83] E. HOLÝ, *Méta-couches*, Ewa Holý private communication, (2008).
- [84] B. HUANG, D. MONSMA, AND I. APPELBAUM, *Coherent Spin Transport through a 350 Micron Thick Silicon Wafer*, Physical Review letters, 99 (2007), p. 177209.
- [85] B. HUANG, L. ZHAO, D. J. MONSMA, AND I. APPELBAUM, *35 % magnetocurrent with spin transport through Si*, Applied Physics Letters, 91 (2007), p. 052501.
- [86] I. HWANG, H. KIM, J.-E. KIM, H. Y. PARK, AND H. LIM, *Solid solubilities of magnetic ions in diluted magnetic semiconductors grown under equilibrium conditions*, Phys. Rev. B, 50 (1994), pp. 8849–8852.
- [87] V. IVANOV, T. AMINOV, V. NOVOTORTSEV, AND V. KALINNIKOV, *Spintronics and spintronics materials*, Russian Chemical Bulletin, 53 (2004), pp. 2357–2405.
- [88] C. JAEGER, C. BIHLER, T. VALLAITIS, S. T. B. GOENNENWEIN, M. OPEL, R. GROSS, AND M. S. BRANDT, *Spin-glass-like behavior of Ge :Mn*, Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 74 (2006), p. 045330.
- [89] H. JAFFRES AND A. FERT, *Spin injection from a ferromagnetic metal into a semiconductor*, Applied Physics Letters, 91 (2002), pp. 8111–8113.
- [90] R. JAMES, *The optical principle of the diffraction of X-rays*, G. Bell, London, (1962).
- [91] M. JAMET, A. BARSKI, T. DEVILLERS, V. POYDENOT, R. DUJARDIN, P. BAYLE-GUILLEMAUD, J. ROTHMAN, E. BELLET-AMALRIC, A. MARTY, J. CIBERT, ET AL., *High-Curie-temperature ferromagnetism in self-organized $Ge_{1-x}Mn_x$ nanocolumns*, Nature Materials, 5 (2006), pp. 653–659.
- [92] X. JIANG, R. WANG, R. M. SHELBY, R. M. MACFARLANE, S. R. BANK, J. S. HARRIS, AND S. S. P. PARKIN, *Highly Spin-Polarized Room-Temperature Tunnel Injector for Semiconductor Spintronics using $MgO(100)$* , Physical Review Letters, 94 (2005), p. 056601.
- [93] B. JONKER, *Polarized optical emission due to decay or recombination of spin-polarized injected carriers*, (1999).
- [94] B. T. JONKER, G. KIOSEOGLOU, A. T. HANBICKI, C. H. LI, AND P. E. THOMPSON, *Electrical spin-injection into silicon from a ferromagnetic metal/tunnel barrier contact*, Nat Phys, 3 (2007), pp. 542–546.
- [95] B. D. JOSEPHSON, *Possible new effects in superconductive tunnelling*, Physics Letters, 1 (1962), pp. 251–253.
- [96] K. KANEMATSU, *Convalent Bond and Spin Scheme in the Intermetallic Compound with B82 Type*, Journal op the Physical Society of Japan Vol, 17 (1962), pp. 85–93.

-
- [97] G. KAPPEL, G. FISCHER, AND A. JAEGLE, *On the saturation magnetization of $Mn_5 Ge_3$* , Physics Letters A, 45 (1973), pp. 267–268.
- [98] KASPER, J. S. AND ROBERTS, B. W., *Antiferromagnetic structure of α -manganèse and a Magnetic Structure study of β -Manganèse*, Physical Review, 101 (1955), p. 537.
- [99] Y. K. KATO, R. C. MYERS, A. C. GOSSARD, AND D. D. AWSCHALOM, *Observation of the Spin Hall Effect in Semiconductors*, Science, 306 (2004), pp. 1910–1913.
- [100] O. KAZAKOVA, J. S. KULKARNI, J. D. HOLMES, AND S. O. DEMOKRITOV, *Room-temperature ferromagnetism in $Ge_{1-x}Mn_x$ nanowires*, Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 72 (2005), p. 094415.
- [101] J. KIKKAWA AND D. AWSCHALOM, *Lateral drag of spin coherence in gallium arsenide*, Nature, 397 (1999), pp. 139–141.
- [102] S.-K. KIM, Y. C. CHO, S.-Y. JEONG, C.-R. CHO, S. E. PARK, J. H. LEE, J.-P. KIM, Y. C. KIM, AND H. W. CHOI, *High-temperature ferromagnetism in amorphous semiconductor Ge_3Mn thin films*, Applied Physics Letters, 90 (2007), p. 192505.
- [103] G. KIOSEOGLU, A. T. HANBICKI, C. H. LI, S. C. ERWIN, R. GOSWAMI, AND B. T. JONKER, *Epitaxial growth of the diluted magnetic semiconductors Cr_yGe_{1-y} and $Cr_yMn_xGe_{1-x-y}$* , Applied Physics Letters, 84 (2004), pp. 1725–1727.
- [104] J. KLEIN, *Epitaktische Heterostrukturen aus dotierten Manganaten*, PhD thesis, University of Cologne, 2001.
- [105] V. KO, K. L. TEO, T. LIEW, T. C. CHONG, T. LIU, A. T. S. WEE, A. Y. DU, M. STOFFEL, AND O. G. SCHMIDT, *Correlation of structural and magnetic properties of ferromagnetic Mn-implanted $Si_{1-x}Ge_x$ films*, Journal of Applied Physics, 103 (2008), p. 053912.
- [106] P. KOSSACKI, W. PACUSKI, W. MAŚLANA, J. GAJ, M. BERTOLINI, D. FERRAND, S. TATARENKO, AND J. CIBERT, *Spin engineering of carrier-induced magnetic ordering in (Cd, Mn) Te quantum wells*, Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures, 21 (2004), pp. 943–946.
- [107] S. KURODA, N. NISHIZAWA, M. MITOME, Y. BANDO, K. OSUCH, AND T. DIETL, *Origin and control of high-temperature ferromagnetism in semiconductors*, Nature Materials, 6 (2007), p. 440.
- [108] Y. KWON, T. KANG, Y. SHON, H. CHO, H. JEON, Y. PARK, D. LEE, T. KIM, D. FU, AND X. FAN, *Magnetic properties of Mn^{+} -implanted and annealed $Si_{1-x}Ge_x$ thin films grown on p-Si (100) substrates*, Solid State Communications, 147 (2008), pp. 161–164.
- [109] V. P. LABELLA, D. W. BULLOCK, Z. DING, C. EMERY, A. VENKATESAN, W. F. OLIVER, G. J. SALAMO, P. M. THIBADO, AND M. MORTAZAVI, *Spatially Resolved Spin-Injection Probability for Gallium Arsenide*, Science, 292 (2001), pp. 1518–1521.

- [110] G. LAMPEL, *Nuclear dynamic polarization by optical electronic saturation and optical pumping in semiconductors*, Phys. Rev. Lett., 20 (1968), pp. 491–493.
- [111] V. LE THANH, V. YAM, P. BOUCAUD, F. FORTUNA, C. ULYSSE, D. BOUCHIER, L. VERVOORT, AND J.-M. LOURTIOZ, *Vertically self-organized Ge/Si(001) quantum dots in multilayer structures*, Phys. Rev. B, 60 (1999), pp. 5851–5857.
- [112] P. LEE, P. CITRIN, P. EISENBERGER, AND B. KINCAID, *Extended X-ray absorption fine structure - its strengths and limitations as a structural tool*, Rev. Mod. Phys., 53 (1981), pp. 769–806.
- [113] A. LEYCURAS, *Arsenic segregation and passivation in the heteroepitaxy of Ge/GaAs*, Applied Physics Letters, 66 (1995), pp. 1800–1802.
- [114] A. LEYCURAS AND M. G. LEE, *Role of arsenic in the heteroepitaxy of Ge/GaAs*, Applied Physics Letters, 65 (1994), pp. 2296–2298.
- [115] A. P. LI, C. ZENG, K. VAN BENTHEM, M. F. CHISHOLM, J. SHEN, S. V. S. N. RAO, S. K. DIXIT, L. C. FELDMAN, A. G. PETUKHOV, M. FOYGEL, AND H. H. WEITERING, *Dopant segregation and giant magnetoresistance in manganese-doped germanium*, Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 75 (2007), p. 201201.
- [116] D. R. LIDE, *CRC Handbook of Chemistry and physics*, Boca Raton, 1989.
- [117] T. B. MASSALSKI, *Binary Alloy Phase Diagrams*, vol. 2, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1990.
- [118] W. H. MEIKLEJOHN AND C. P. BEAN, *New magnetic anisotropy*, Phys. Rev., 105 (1957), pp. 904–913.
- [119] J. MOODERA AND P. LECLAIR, *Spin electronics : A quantum leap*, Nature Materials, 2 (2003), pp. 707–708.
- [120] L. MORRESI, J. AYOUB, N. PINTO, M. FICCADENTI, R. MURRI, A. RONDA, AND I. BERBEZIER, *Formation of Mn_5Ge_3 nanoclusters in highly diluted Mn_xGe_{1-x} alloys*, Mat. Sci. Semicond. Process, 9 (2006), p. 836.
- [121] L. MORRESI, N. PINTO, M. FICCADENTI, R. MURRI, F. D’ORAZIO, AND F. LUCARI, *Magnetic and transport polaron percolation in diluted GeMn films*, Materials Science and Engineering : B, 126 (2006), p. 197.
- [122] V. F. MOTSNYI, P. VAN DORPE, W. VAN ROY, E. GOOVAERTS, V. I. SAFAROV, G. BORGHES, AND J. DE BOECK, *Optical investigation of electrical spin injection into semiconductors*, Phys. Rev. B, 68 (2003), p. 245319.
- [123] C. R. NATOLI, M. BENFATTO, S. DELLA LONGA, AND K. HATADA, *X-ray absorption spectroscopy : state-of-the-art analysis*, Journal of Synchrotron Radiation, 10 (2003), pp. 26–42.
- [124] J. H. NEAVE, P. K. LARSEN, B. A. JOYCE, J. P. GOWERS, AND J. F. VAN DER VEEN, *Some observations on Ge :GaAs(001) and GaAs :Ge(001) interfaces and films*, Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures, 1 (1983), pp. 668–674.

-
- [125] M. NEWVILLE, *IFEFFIT : interactive XAFS analysis and FEFF fitting*, J. Synchrotron Radiat., 8 (2001), p. 322.
- [126] J. NOGUES AND I. SCHULLER, *Exchange bias*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 192 (1999), pp. 203–232.
- [127] T. OHBA, K. KIFUNE, AND Y. KOMURA, *Structure determination of ζ_2 - Mn_5Ge_2 using a mixed crystal*, Acta Crystallographica Section B, 43 (1987), pp. 489–493.
- [128] T. OHBA, N. WATANABE, AND Y. KOMURA, *Temperature dependence of the lattice constants and the structure of $Mn_{11}Ge_8$ at 295 and 116 K*, Acta Crystallographica Section B, 40 (1984), pp. 351–354.
- [129] H. OHNO, *Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic*, Science, 281 (1998), pp. 951–956.
- [130] H. OHNO, D. CHIBA, F. MATSUKURA, T. OMIYA, E. ABE, T. DIETL, Y. OHNO, AND K. OHTANI, *Electric-field control of ferromagnetism*, Nature, 408 (2000), pp. 944–946.
- [131] Y. OHNO, D. YOUNG, B. BESCHOTEN, F. MATSUKURA, H. OHNO, AND D. AW-SCHALOM, *Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure*, Nature, 402 (1999), pp. 790–792.
- [132] T. OHYAMA, *X-ray and Magnetic Studies of the Manganese-Germanium System*, Journal of the Physical Society of Japan, 16 (1961), pp. 1995–2002.
- [133] T. OHYAMA, K. YASUKOCHI, AND K. KANEMATSU, *A New Phase of an Inter-metallic Compound $Mn_{3.4}Ge$ and its Magnetism*, Journal of the Physical Society of Japan, 16 (1961), pp. 352–353.
- [134] Y. OTA, *Si Molecular Beam Epitaxy (n/n^+) with Wide Range Doping Control*, Journal of The Electrochemical Society, 124 (1977), pp. 1795–1802.
- [135] L. OTTAVIANO, M. PASSACANTANDO, A. VERNA, F. D’AMICO, AND R. GUNNELLA, *Mn $L_{2,3}$ x-ray absorption spectra of a diluted Mn–Ge alloy*, Applied Physics Letters, 90 (2007), p. 242105.
- [136] L. OTTAVIANO, M. PASSACANTANDO, A. VERNA, R. GUNNELLA, E. PRINCIPI, A. D. CICCIO, G. IMPELLIZZERI, AND F. PRIOLO, *Direct structural evidences of Mn dilution in Ge*, J. Appl. Phys., 100 (2006), p. 063528.
- [137] P. D. PADOVA, J.-P. AYOUB, I. BERBEZIER, J.-M. MARIOT, A. TALEB-IBRAHIMI, M. RICHTER, O. HECKMANN, A. TESTA, D. FIORANI, B. OLIVIERI, S. PICOZZI, AND K. HRICOVINI, *Mn_xGe_{1-x} thin layers studied by TEM, X-ray absorption spectroscopy and SQUID magnetometry*, Surface Science, 601 (2007), pp. 2628–2631.
- [138] P. D. PADOVA, J.-P. AYOUB, I. BERBEZIER, P. PERFETTI, C. QUARESIMA, A. M. TESTA, D. FIORANI, B. OLIVIERI, J.-M. MARIOT, A. TALEB-IBRAHIMI, M. C. RICHTER, O. HECKMANN, AND K. HRICOVINI, *$Mn_{0.06}Ge_{0.94}$ diluted magnetic semiconductor epitaxially grown on Ge(001) : Influence of Mn_5Ge_3 nanoscopic clusters on the electronic and magnetic properties*, Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 77 (2008), p. 045203.

- [139] Y. D. PARK, A. T. HANBICKI, S. C. ERWIN, C. S. HELLBERG, J. M. SULLIVAN, J. E. MATTSON, T. F. AMBROSE, A. WILSON, G. SPANOS, AND B. T. JONKER, *A Group-IV Ferromagnetic Semiconductor : Mn_xGe_{1-x}* , Science, 295 (2002), pp. 651–654.
- [140] Y. D. PARK, A. WILSON, A. T. HANBICKI, J. E. MATTSON, T. AMBROSE, G. SPANOS, AND B. T. JONKER, *Magnetoresistance of Mn :Ge ferromagnetic nanoclusters in a diluted magnetic semiconductor matrix*, Appl. Phys. Lett., 78 (2001), p. 2739.
- [141] S. PASCARELLI, F. BOSCHERINI, F. D’ACAPITO, J. HRDY, C. MENEGHINI, AND S. MOBILIO, *X-ray Optics of a Dynamical Sagittal-Focusing Monochromator on the GILDA Beamline at the ESRF*, J. Synchrotron Rad., 3 (1996), p. 147.
- [142] S. PATIBANDLA, S. PRAMANIK, S. BANDYOPADHYAY, AND G. C. TEPPER, *Spin relaxation in a germanium nanowire*, Journal of Applied Physics, 100 (2006), p. 044303.
- [143] S. PICOZZI, F. ANTONIELLA, A. CONTINENZA, A. MOSCACONTE, A. DEBERNARDI, AND M. PERESSI, *Stabilization of half metallicity in Mn-doped silicon upon Ge alloying*, Phys. Rev. B, 70 (2004), p. 165205.
- [144] N. PINTO, L. MORRESI, M. FICCADENTI, R. MURRI, F. D’ORAZIO, F. LUCARI, L. BOARINO, AND G. AMATO, *Magnetic and electronic transport percolation in epitaxial $Ge_{1-x}Mn_x$ films*, Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 72 (2005), p. 165203.
- [145] C. PORTEMONT, *Etude de l’anisotropie d’échange dans des agrégats de cobalt nanométriques*, PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2006.
- [146] V. POYDENOT, *Boîtes et fils de Ge sur Si(001) ordonnés à longues distance par des réseaux de dislocations de flexion*, PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2005.
- [147] K. PRABHAKARAN AND T. OGINO, *Oxidation of Ge(100) and Ge(111) surfaces : an UPS and XPS study*, Surface Science, 325 (1995), pp. 263–271.
- [148] G. A. PRINZ, G. T. RADO, AND J. J. KREBS, *Magnetic properties of single-crystal (110) iron films grown on GaAs by molecular beam epitaxy*, Journal of Applied Physics, 53 (1982), pp. 2087–2091.
- [149] R. QUIGG, G. CONARD, AND J.F.LIBSCH, *Magnetic properties of Manganese Germanium alloys*, Journal of Metals, 7 (1955), p. 359.
- [150] E. I. RASHBA, *Theory of electrical spin injection : Tunnel contacts as a solution of the conductivity mismatch problem*, Phys. Rev. B, 62 (2000), pp. 16267–16270.
- [151] B. RAVEL AND M. NEWVILLE, *ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS : data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT*, J. Synchrotron Rad., 12 (2005), pp. 537–541.
- [152] J. J. REHR AND R. C. ALBERS, *Theoretical approaches to X-ray absorption fine structure*, Rev. Mod. Phys., 72 (2000), pp. 621–654.
- [153] W. L. ROTH, *Magnetic Structures of MnO, FeO, CoO, and NiO*, Phys. Rev., 110 (1958), pp. 1333–1341.

-
- [154] M. ROVEZZI, T. DEVILLERS, E. ARRAS, F. D'ACAPITO, A. BARSKI, M. JAMET, AND P. POCHET, *Atomic structure of Mn-rich nanocolumns probed by X-ray absorption spectroscopy*, Applied Physics Letters, 92 (2008), p. 242510.
- [155] L. ROYER, *Recherches experimentales sur l'épitaxie ou orientation mutuelle de cristaux d'espèces différentes*, Bulletin de la société française de minéralogie et de cristallographie, 51 (1928), pp. 7–159.
- [156] K. RUNDMAN AND J. HILLIARD, *Early stages of spinodal decomposition in an aluminium-zinc alloy*, Acta.Met, 15 (1967), pp. 1025–1033.
- [157] H. SAITO, V. ZAYETS, S. YAMAGATA, AND K. ANDO, *Room-Temperature Ferromagnetism in a II-VI Diluted Magnetic Semiconductor $Zn_{1-x}Cr_xTe$* , Phys. Rev. Lett., 90 (2003), p. 207202.
- [158] D. E. SAYERS, E. A. STERN, AND F. W. LYTLE, *New Technique for Investigating Noncrystalline Structures : Fourier Analysis of the Extended X-Ray—Absorption Fine Structure*, Phys. Rev. Lett., 27 (1971), pp. 1204–1207.
- [159] G. SCHMIDT, D. FERRAND, L. W. MOLENKAMP, A. T. FILIP, AND B. J. VAN WEES, *Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor*, Phys. Rev. B, 62 (2000), pp. R4790–R4793.
- [160] C. G. SHULL, W. A. STRAUER, AND E. O. WOLLAN, *Neutron diffraction by paramagnetic and antiferromagnetic substances*, Phys. Rev., 83 (1951), pp. 333–345.
- [161] C. G. SHULL AND M. K. WILKINSON, *Neutron diffraction studies of various transition elements*, Rev. Mod. Phys., 25 (1953), pp. 100–107.
- [162] Y. SHUTO, M. TANAKA, AND S. SUGAHARA, *Structural and magnetic properties of epitaxially grown $Ge_{1-x}Fe_x$ thin films : Fe concentration dependence*, Applied Physics Letters, 90 (2007), p. 132512.
- [163] J. SLONCZEWSKI, *Current-driven excitation of magnetic multilayers*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 159 (1996), pp. 1–7.
- [164] G. SRIVASTAVA, *Theory of semiconductor surface reconstruction*, Reports of Progress in Physics, 60 (1997), pp. 561–613.
- [165] J. STANGL, V. HOLÝ, AND G. BAUER, *Structural properties of self-organized semiconductor nanostructures*, Rev. Mod. Phys., 76 (2004), pp. 725–783.
- [166] I. N. STRANSKI AND L. KRASTANOW, *Sitzungsbericht der Akademie der Wissenschaften Wien*, Math.-Naturwiss. Klasse IIb, 146 (1937), p. 797.
- [167] A. STROPPA, S. PICOZZI, A. CONTINENZA, AND A. J. FREEMAN, *Electronic structure and ferromagnetism of Mn-doped group-IV semiconductors*, Phys. Rev. B, 68 (2003), p. 155203.
- [168] S. SUGAHARA, K. L. LEE, S. YADA, AND M. TANAKA, *Precipitation of Amorphous Ferromagnetic Semiconductor Phase in Epitaxially Grown Mn-Doped Ge Thin Films*, Jpn. J. Appl. Phys., 44 (2005), p. 1426.

- [169] F. TAKANO, H. AKINAGA, H. OFUCHI, S. KURODA, AND K. TAKITA, *Characterization of room temperature ferromagnetic Mn–Si compound synthesized on SiC substrate*, J. Appl. Phys., 99 (2006), p. 08J506.
- [170] H. TAKIZAWA, T. SATO, T. ENDO, AND M. SHIMADA, *High-pressure synthesis and electrical properties of Mn_3Ge_5 with $Mn_{11}Si_{19}$ -type structure*, Journal of solid state chemistry(Print), 68 (1987), pp. 234–238.
- [171] H. TAKIZAWA, T. SATO, T. ENDO, AND M. SHIMADA, *High-pressure synthesis and electrical and magnetic properties of MnGe and CoGe with the cubic B20 structure*, Journal of Solid State Chemistry, 73 (1988), pp. 40–46.
- [172] H. TAKIZAWA, T. SATO, T. ENDO, AND M. SHIMADA, *High pressure synthesis and electrical and magnetic properties of MnGe₄ and CoGe₄*, Journal of Solid State Chemistry, 88 (1990), pp. 384–390.
- [173] H. TAKIZAWA, T. YAMASHITA, K. UHEDA, AND T. ENDO, *High-pressure synthesis of ferromagnetic Mn_3Ge with the Cu_3Au -type structure*, Journal of Physics : Condensed Matter, 14 (2002), pp. 11147–11150.
- [174] Y. TAWARA AND K. SATO, *On the Magnetic Anisotropy of Single Crystal of Mn_5Ge_3* , Journal of the Physical Society of Japan, 18 (1963), pp. 773–777.
- [175] M. TERADA, M. SAKATA, AND H. NOSE, *Ferromagnetic Resonance in Thin Films of Mn_5Ge_3* , J. Phys. Soc. Japan, 34 (1973), pp. 619–622.
- [176] J. TERSOFF, C. TEICHERT, AND M. G. LAGALLY, *Self-organization in growth of quantum dot superlattices*, Phys. Rev. Lett., 76 (1996), pp. 1675–1678.
- [177] F. TSUI, B. COLLINS, L. HE, A. MELLNIK, Y. ZHONG, S. VOGT, AND Y. CHU, *Combinatorial synthesis and characterization of a ternary epitaxial film of Co and Mn doped Ge (001)*, Applied Surface Science, 254 (2007), pp. 709–713.
- [178] F. TSUI, L. HE, L. MA, A. TKACHUK, Y. S. CHU, K. NAKAJIMA, AND T. CHIKYOW, *Novel germanium-based magnetic semiconductors*, Phys. Rev. Lett., 91 (2003), p. 177203.
- [179] A. M. TYRYSHKIN, S. A. LYON, W. JANTSCH, AND F. SCHAFFLER, *Spin manipulation of free two-dimensional electrons in si/sige quantum wells*, Physical Review Letters, 94 (2005), p. 126802.
- [180] R. VENKATASUBRAMANIAN AND D. L. DORSEY, *Molecular-beam epitaxial growth surface roughening kinetics of Ge (001) : A theoretical study*, Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures, 11 (1993), pp. 253–258.
- [181] J. VILLAIN AND A. PIMPINELLI, *Physique de la croissance cristalline*, Eyrolles, 1994.
- [182] M. VOLMER AND A. WEBER, *Keimbildung in übersättigten Gebilden (Nucleus formation in supersaturated systems)*, Z. Phys. Chem (Munich), 119 (1926), p. 277.
- [183] Y. WANG, J. ZOU, Z. ZHAO, X. HAN, X. ZHOU, AND K. L. WANG, *Direct structural evidences of $Mn_{11}Ge_8$ and Mn_5Ge_2 clusters in $Ge_{0.96}Mn_{0.04}$ thin films*, Applied Physics Letters, 92 (2008), p. 101913.

-
- [184] P. J. WELLMANN, J. M. GARCIA, J.-L. FENG, AND P. M. PETROFF, *Formation of nanoscale ferromagnetic MnAs crystallites in low-temperature grown GaAs*, Applied Physics Letters, 71 (1997), pp. 2532–2534.
- [185] S. A. WOLF, D. D. AWSCHALOM, R. A. BUHRMAN, J. M. DAUGHTON, S. VON MOLNAR, M. L. ROUKES, A. Y. CHTCHELKANOVA, AND D. M. TREGER, *Spintronics : A spin-based electronics vision for the future*, Science, 294 (2001), pp. 1488–1495.
- [186] A. WOLSKA, K. LAWNICZAK-JABLONSKA, M. KLEPKA, M. S. WALCZAK, AND A. MISIUK, *Local structure around Mn atoms in Si crystals implanted with Mn⁺ studied using x-ray absorption spectroscopy techniques*, Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 75 (2007), p. 113201.
- [187] H. H. WOODBURY AND W. W. TYLER, *Properties of germanium doped with manganese*, Phys. Rev., 100 (1955), pp. 659–662.
- [188] H. W. WU, C. J. TSAI, AND L. J. CHEN, *Room temperature ferromagnetism in Mn⁺-implanted Si nanowires*, Applied Physics Letters, 90 (2007), p. 043121.
- [189] Q. XIE, A. MADHUKAR, P. CHEN, AND N. P. KOBAYASHI, *Vertically Self-Organized InAs Quantum Box Islands on GaAs(100)*, Phys. Rev. Lett., 75 (1995), pp. 2542–2545.
- [190] Y. H. XIE, S. B. SAMAVEDAM, M. BULSARA, T. A. LANGDO, AND E. A. FITZGERALD, *Relaxed template for fabricating regularly distributed quantum dot arrays*, Applied Physics Letters, 71 (1997), pp. 3567–3568.
- [191] N. YAMADA, K. MAEDA, Y. USAMI, AND T. OHOYAMA, *Magnetic Properties of Intermetallic Compound Mn₁₁Ge₈*, Journal of the Physical Society of Japan, 55 (1986), pp. 3721–3724.
- [192] I. YOON, C. PARK, S. LEE, T. KANG, D. FU, AND X. FAN, *Magnetic and transport properties of Mn-implanted Ge/Si quantum dots*, Solid State Communications, 140 (2006), p. 185.
- [193] C. ZENG, S. C. ERWIN, L. C. FELDMAN, A. P. LI, R. JIN, Y. SONG, J. R. THOMPSON, AND H. H. WEITERING, *Epitaxial ferromagnetic Mn₅Ge₃ on Ge(111)*, Applied Physics Letters, 83 (2003), pp. 5002–5004.
- [194] C. ZENG, Z. ZHANG, K. VAN BENTHEM, M. F. CHISHOLM, AND H. H. WEITERING, *Optimal doping control of magnetic semiconductors via subsurfactant epitaxy*, Physical Review Letters, 100 (2008), p. 066101.
- [195] F. M. ZHANG, X. C. LIU, J. GAO, X. S. WU, Y. W. DU, H. ZHU, J. Q. XIAO, AND P. CHEN, *Investigation on the magnetic and electrical properties of crystalline Mn_{0.05}Si_{0.95} films*, Applied Physics Letters, 85 (2004), pp. 786–788.
- [196] Y. ZHANG, Q. JIANG, D. J. SMITH, AND J. DRUCKER, *Growth and characterization of Si_{1-x}Mnx alloys on Si(100)*, Journal of Applied Physics, 98 (2005), p. 033512.
- [197] Y.-J. ZHAO, T. SHISHIDOU, AND A. J. FREEMAN, *Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida-like Ferromagnetism in Mn_xGe_{1-x}*, Phys. Rev. Lett., 90 (2003), p. 047204.

- [198] Z. ZHONG, A. HALILOVIC, T. FROMHERZ, F. SCHÄFFLER, AND G. BAUER, *Two-dimensional periodic positioning of self-assembled Ge islands on prepatterned Si (001) substrates*, Applied Physics Letters, 82 (2003), pp. 4779–4781.
- [199] H. J. ZHU, M. RAMSTEINER, H. KOSTIAL, M. WASSERMEIER, H.-P. SCHÖNHERR, AND K. H. PLOOG, *Room-Temperature Spin Injection from Fe into GaAs*, Phys. Rev. Lett., 87 (2001), p. 016601.
- [200] I. ZUTIC, J. FABIAN, AND S. DAS SARMA, *Spintronics : Fundamentals and applications*, Rev. Mod. Phys., 76 (2004), pp. 323–410.
- [201] I. ZUTIC, J. FABIAN, AND S. C. ERWIN, *Spin injection and detection in silicon*, Physical Review Letters, 97 (2006), p. 026602.
- [202] V. ZWICKER, E. JAHN, AND K. SCHUBERT, *The Manganese Germanium system*, Zeitschrift für Metallkunde, 40 (1949), p. 433.

Résumé

La synthèse de semiconducteurs ferromagnétiques à température ambiante est désormais un enjeu majeur pour le développement de l'électronique de spin. Dans ce manuscrit sont présentés les résultats de nos travaux sur le système Germanium dopé Manganèse. Nous y discutons tout d'abord les propriétés structurales de couches minces de GeMn élaborées par épitaxie par jets moléculaires, grâce aux techniques de microscopie électronique en transmission, diffraction d'électrons et de rayons X, et spectroscopie EXAFS. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la ségrégation du Mn qui conduit à la formation de phases riches en manganèse. Dans les couches élaborées à basse température ($\sim 100^\circ\text{C}$), cette ségrégation se traduit par une décomposition spinodale 2D qui a pour conséquence la formation de nanocolonnes riches en Mn entourées par une matrice de Ge. La croissance à des températures supérieures à 200°C conduit en revanche à la formation de précipités métalliques de Ge_3Mn_5 . Dans un second temps, nous avons étudié les propriétés magnétiques de ces différentes phases. Nous avons mis en évidence un comportement superparamagnétique des nanocolonnes et pour certaines conditions de croissance, un comportement ferromagnétique à des températures supérieures à 400K. Nous nous sommes finalement penchés sur des systèmes plus complexes alliant les nanocolonnes de GeMn à d'autres matériaux (GaAs, MnO, Ge), pour démontrer certaines fonctionnalités (exchange bias, auto-organisation des colonnes ...) indispensables à la réalisation de dispositifs spintroniques. L'ensemble de ces résultats ouvre la voie vers l'injection de spin dans les semiconducteurs tels que le Si, Ge et GaAs.

Mots-clés : DMS, Semiconducteurs, Ferromagnétisme, Germanium, Manganèse, MBE, TEM, SQUID

Abstract

The growth of magnetic semiconductors with Curie temperature above room temperature is one of the major challenges of spintronics. In this manuscript, we describe our results on MBE grown Ge:Mn layers. We first investigate structural properties with transmission electron microscopy, electron and X-ray diffraction and EXAFS spectroscopy. We have observed that Mn segregation in GeMn thin films results in the formation of Mn-rich phases. For low growth temperature ($\sim 100^\circ\text{C}$), a spinodal decomposition occurs which leads to the growth of Mn-rich nanocolumns embedded in a germanium matrix. For temperature higher than 200°C , Ge_3Mn_5 clusters were evidenced. The magnetic properties of these phases were also studied. Superparamagnetism was observed in Mn-rich nanocolumns, and under precise growth conditions, ferromagnetism up to 400K was demonstrated. By combining GeMn nanocolumns with various materials (GaAs, Ge, MnO), we have evidence phenomena such as exchange bias or columns self-organization which are of great interest for spintronics devices. The results presented in this manuscript are very promising for spintronics since they open a way for spin injection into semiconductors such as Ge, Si, and GaAs.

Keywords : DMS, Semiconductors, Ferromagnetism, Germanium, Manganese, MBE, TEM, SQUID